

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

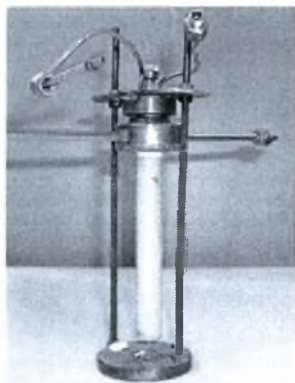
Διπλωματική Εργασία:

***Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με Απευθείας Τροφοδοσία
Αιθανόλης σε Κυψελίδες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων με
Ηλεκτρόδια Ag***

υπό

ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ ΚΩΝ/ΝΟΥ

ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ ΣΠΗΛΙΟΥ



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των
απαιτήσεων για την απόκτηση του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας
Ιούλιος, 2005



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 4475/1
Ημερ. Εισ.: 08-07-2005
Δωρεά: Συγγραφείς
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2005
ΓΙΑ

© 2005 Γιαννόπουλος Κων/νος & Ηλιόπουλος Σπήλιος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
(Επιβλέπων) Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Ερρίκος Σταπουντζής
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας και είναι αποτέλεσμα συλλογικής αλλά και προσωπικής δουλείας από καθένα ξεχωριστά.

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μας στον επιβλέποντα καθηγητή μας κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μας, για την υπομονή και επιμονή του όπως και για την επιστημονική καθοδήγησή του. Ακόμα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο Κωνσταντίνο Πουλιανίτη, για το χρόνο που αφιέρωσε για την εκπαίδευσή μας στο εργαστήριο και για τη πολύτιμη βοήθειά του για την διεκπεραίωση της διπλωματικής μας εργασίας. Επίσης, δε θα πρέπει να παραλείψουμε την πολύτιμη βοήθεια στα πειράματα της υποψήφιας διδάκτορος Σωτηρίας Κόντου, του συναδέλφου Βάϊου Στεργιόπουλου για τις χρήσιμες διορθώσεις του στο τελικό κείμενο, όπως και όλους τους συναδέλφους που συνεργαστήκαμε στο εργαστήριο.

Σημαντικότατη εμπειρία θεωρούμε τη γνωριμία μας με τον υποψήφιο διδάκτορα Rui Cai και τη μεταδιδακτορική συνεργάτη Shuqin Song από το Dalian Institute of Chemical Physics της Κίνας.

Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τις κοπέλες μας, Λιάνα και Νατάσα για την κατανόηση και την υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια, όπως και τους γονείς μας, στους οποίους και αφιερώνουμε την παρούσα διπλωματική εργασία, για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

Γιαννόπουλος Κων/νος &

Ηλιόπουλος Σπήλιος

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αναφέρεται γενικά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εστιάζοντας κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου και στον τρόπο που θα μπορούσαν αυτές να λειτουργήσουν χρησιμοποιώντας ως καύσιμο βιοαιθανόλη.

Πιο συγκεκριμένα, στο 1^ο κεφάλαιο αναλύεται η διαμορφούμενη πραγματικότητα γύρω από ζητήματα που σχετίζονται με το τρίπτυχο περιβάλλον-ενέργεια-οικονομία και επιδιώκεται να δοθεί έμφαση στην ανάγκη για απεξάρτηση από τις συμβατικές μορφές ενέργειας. Γίνεται επίσης μια αναφορά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με έμφαση στη βιοαιθανόλη. Στη συνέχεια, στόχος του 2^{ου} κεφαλαίου είναι η οικειοποίηση του αναγνώστη με τις κυψελίδες καυσίμου, παρουσιάζοντας το θεωρητικό υπόβαθρο και κατανοώντας τις αρχικές σχετικές έννοιες. Παρατίθενται πληροφορίες σχετικές με την ιστορική εξέλιξη των κυψελίδων, την αρχή λειτουργίας και την ανατομία τους ενώ παράλληλα δίνεται έμφαση στις εφαρμογές τους ως συστήματα παραγωγής ενέργειας και γίνεται μια σύντομη αναφορά στις τάσεις της διεθνούς αγοράς. Το 3^ο κεφάλαιο επικεντρώνεται στα κελιά καυσίμου τύπου SOFC, τα οποία αποτελούν και το αντικείμενο μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αρχικά, δίνονται κάποιες γενικές πληροφορίες για τις κυψελίδες στερεών οξειδίων, για την ιστορική εξέλιξή τους, τα είδη και την ανατομία τους. Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται μια ανάλυση της φυσιολογίας του κελιού, εμβαθύνοντας στα υλικά των συστατικών του στοιχείων. Το τελευταίο μέρος του κεφαλαίου είναι αφιερωμένο στα υποψήφια καύσιμα για την τροφοδοσία των κελιών στερεών οξειδίων και επικεντρώνεται στην επιλογή της αιθανόλης ως καυσίμου. Ακολουθεί το 4^ο κεφάλαιο, το οποίο είναι εισαγωγικό και προηγείται των πειραματικών αποτελεσμάτων και στο οποίο περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και αναλύεται κάθε τμήμα αυτής. Στο 5^ο κεφάλαιο γίνεται μία ανάλυση της διαδικασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό και δίνονται κάποια αναγκαία στοιχεία γύρω από την κατάλυση, προκειμένου να αποκτήσει ο αναγνώστης το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο και στη συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, στο 6^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποιες βασικές αρχές του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης και παρουσιάζονται λεπτομερειακά τα πειραματικά αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 1^ο

Ενέργεια-Περιβάλλον-Οικονομία

| | |
|---|--------|
| 1.1 Εισαγωγή | - 1 - |
| 1.2 Ταξινόμηση των πηγών ενέργειας..... | - 1 - |
| 1.3 Εξάρτηση από την ενέργεια..... | - 3 - |
| 1.4 Περιβαλλοντικά ζητήματα..... | - 6 - |
| 1.5 Στροφή προς τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας | - 8 - |
| 1.5.1 Ηλιακή Ενέργεια | - 9 - |
| 1.5.2 Αιολική ενέργεια..... | - 12 - |
| 1.5.3 Υδροηλεκτρική ενέργεια | - 14 - |
| 1.5.4 Ενέργεια των ωκεανών | - 16 - |
| 1.5.5 Γεωθερμία..... | - 17 - |
| 1.5.6 Πυρηνική Σύντηξη | - 20 - |
| 1.5.7 Βιομάζα..... | - 21 - |

Κεφάλαιο 2^ο

Οι κυψελίδες καυσίμου-FUEL CELLS

| | |
|---|--------|
| 2.1 Εισαγωγή | - 26 - |
| 2.2 Προτεινόμενη λύση : Κυψελίδες καυσίμου..... | - 26 - |
| 2.3 Ιστορική αναδρομή | - 27 - |
| 2.3.1 Κυψελίδες καυσίμου - τα πρώτα 120 έτη..... | - 27 - |
| 2.3.2 Κυψελίδες καυσίμου - τα επόμενα 40 έτη..... | - 29 - |
| 2.4 Αρχές Λειτουργίας – Ανατομία..... | - 30 - |
| 2.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση..... | - 33 - |
| 2.5.1 Απόδοση 1 ^{ου} νόμου..... | - 33 - |
| 2.5.2 Απόδοση 2 ^{ου} νόμου..... | - 35 - |
| 2.6 Χημική και Ηλεκτροχημική Κινητική | - 36 - |
| 2.7 Τύποι κυψελίδων καυσίμου | - 41 - |
| 2.7.1 Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (AFC)..... | - 41 - |
| 2.7.2 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)..... | - 42 - |
| 2.7.3 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) | - 44 - |
| 2.7.4 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEFC) ... | - 46 - |
| 2.7.5 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOFC)..... | - 49 - |

| | |
|--|------|
| 2.8 Εμπορευματοποίηση | 51 - |
| 2.8.1 Μεταφορές..... | 53 - |
| 2.8.2 Μεγάλης κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος | 57 - |
| 2.8.3 Μικρής κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος..... | 59 - |
| 2.8.4 Φορητές εφαρμογές | 62 - |
| 2.9 Τεχνικά και Οικονομικά Εμπόδια για την Εμπορευματοποίηση | 65 - |

Κεφάλαιο 3^ο

Κυψελίδες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων-SOFC

| | |
|---|-------|
| 3.1 Εισαγωγή | 67 - |
| 3.2 Ιστορική αναδρομή των SOFCs | 68 - |
| 3.3 Γενικά..... | 69 - |
| 3.4 Γεωμετρία | 72 - |
| 3.4.1 Επίπεδη γεωμετρία (planar geometry)..... | 73 - |
| 3.4.2 Κυλινδρική γεωμετρία (tubular geometry) | 75 - |
| 3.1 Εισαγωγή | 67 - |
| 3.2 Ιστορική αναδρομή των SOFCs | 68 - |
| 3.3 Γενικά..... | 69 - |
| 3.4 Γεωμετρία | 72 - |
| 3.4.1 Επίπεδη γεωμετρία (planar geometry)..... | 73 - |
| 3.4.2 Κυλινδρική γεωμετρία (tubular geometry) | 75 - |
| 3.5 Ανατομία- Ταξινόμηση των υλικών..... | 77 - |
| 3.5.1α Υλικά ηλεκτρολύτη | 77 - |
| 3.5.1β Υλικά ανόδου | 83 - |
| 3.5.1γ Υλικά καθόδων..... | 87 - |
| 3.5.1δ Σχεδιασμός διασύνδεσης (interconnect design)..... | 92 - |
| 3.5.1ε Σχεδιασμός στεγανοποιητών- σφραγισμάτων (seal design)..... | 95 - |
| 3.6 Καύσιμα για Κυψελίδες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων | 96 - |
| 3.6.1 Υδρογόνο | 96 - |
| 3.6.2 Φυσικό αέριο | 97 - |
| 3.6.3 Μεθανόλη | 98 - |
| 3.6.4 Αιθανόλη | 99 - |
| 3.6.5 Βενζίνη | 99 - |
| 3.7 Η επιλογή της αιθανόλης | 100 - |

Κεφάλαιο 4^ο

Πειραματική διάταξη

| | |
|--|---------|
| 4.1 Εισαγωγή | - 105 - |
| 4.2 Σύστημα ροής των αερίων | - 108 - |
| 4.2.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers) | - 108 - |
| 4.2.2 Κορεστής | - 111 - |
| 4.2.3 Συμπυκνωτής | - 113 - |
| 4.2.4 Ροόμετρο φυσαλίδας | - 113 - |
| 4.3 Ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης | - 114 - |
| 4.3.1 Μετασχηματιστής - Θερμοστοιχείο – Θερμορρυθμιστής | - 114 - |
| 4.3.2 Θερμαντικός Μανδύας | - 116 - |
| 4.4 Αντιδραστήρας | - 117 - |
| 4.5 Το σύστημα ανάλυσης | - 119 - |
| 4.5.1 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph) | - 119 - |
| 4.5.2 Αναλυτές αερίων | - 124 - |
| 4.5.3.1 Ανάλυση H ₂ | - 125 - |
| 4.5.3.2 Ανάλυση CO, CO ₂ , CH ₄ | - 125 - |
| 4.5.3 Φασματογράφος μάζας | - 126 - |

Κεφάλαιο 5^ο

Καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό

| | |
|--|---------|
| 5.1 Εισαγωγή | - 130 - |
| 5.2 Κατάλυση | - 131 - |
| 5.2.1 Καταλύτης-Καταλυτικές διεργασίες | - 131 - |
| 5.2.2 Ρυθμός αντίδρασης (rate of reaction) | - 134 - |
| 5.3 Αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό | - 134 - |
| 5.4 Παράμετροι της καταλυτικής αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό | - 138 - |
| 5.4.1 Μετατροπή (Conversion) | - 138 - |
| 5.4.2 Εκλεκτικότητα (Selectivity) | - 138 - |
| 5.5 Παρασκευή του καταλύτη | - 140 - |
| 5.6 Πειράματα παρουσία καταλύτη | - 141 - |
| 5.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης | - 141 - |
| 5.7 Πίνακες Δεδομένων | - 168 - |
| 5.8 Συμπεράσματα-Προτάσεις | - 172 - |

Κεφάλαιο 6^ο

Ηλεκτροχημική προώθηση παρουσία καταλύτη Ag

| | |
|--|---------|
| 6.1 Εισαγωγή | - 172 - |
| 6.2 Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA | - 172 - |
| 6.3 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα..... | - 175 - |
| 6.3 Πίνακες Δεδομένων | - 184 - |

Βιβλιογραφία

| | |
|--------------------------|---------|
| Αναφορές-References..... | - 188 - |
|--------------------------|---------|

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|---|------|
| Σχήμα 1. 1 Απεικόνιση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας παράλληλα με την αύξηση του πληθυσμού..... | 4 - |
| Σχήμα 1. 2 Χρήση των πηγών ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο. | 5 - |
| Σχήμα 1. 3 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου. | 7 - |
| Σχήμα 1. 4 Ενεργητικό ηλιακό σύστημα θέρμανσης νερού. | 10 - |
| Σχήμα 1. 5 Λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων..... | 11 - |
| Σχήμα 1. 6 Χρήση φωτοβολταϊκών στοιχείων σε κατοικίες. | 11 - |
| Σχήμα 1. 7 Αιολικό πάρκο. | 13 - |
| Σχήμα 1. 8 Τύποι ανεμογεννητριών. | 13 - |
| Σχήμα 1. 9 Απεικόνιση υδροηλεκτρικής εγκατάστασης..... | 15 - |
| Σχήμα 1. 10 Αξιοποίηση της κυματικής ενέργειας. | 16 - |
| Σχήμα 1. 11 Αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει του βάθους. | 19 - |
| Σχήμα 1. 12 Σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την εκμετάλλευση της γεωθερμίας..... | 19 - |
| Σχήμα 1. 13 Αντιδραστήρας τύπου TOKAMAK..... | 21 - |
| Σχήμα 1. 14 Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα..... | 22 - |
| Σχήμα 2. 1 Η "μπαταρία αερίου" που σχεδιάστηκε από τον William Grove το 1843... 27 - | |
| Σχήμα 2. 2 Το κελί καυσίμου ισχύος 5 kW του Francis Bacon | 28 - |
| Σχήμα 2. 3 Το τρακτέρ κινούμενο με ΗΣΚ του Harry Ihrig Allis-Chalmers | 28 - |
| Σχήμα 2. 4 Πολυμερική μεμβράνη της GE | 29 - |
| Σχήμα 2. 5 Το ΗΣΚ Gemini της NASA..... | 29 - |
| Σχήμα 2.6 Αναπαράσταση της βασικής δομής και λειτουργίας του κελιού καυσίμου... | 31 - |
| Σχήμα 2. 7 Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με το κελί καυσίμου..... | 34 - |
| Σχήμα 2. 8 Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελιού καυσίμου. | 40 - |
| Σχήμα 2. 9 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας AFC. | 41 - |
| Σχήμα 2. 10 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας PAFC | 43 - |
| Σχήμα 2. 11 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας MCFC..... | 45 - |

| | |
|--|------|
| Σχήμα 2. 12 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας PEMFC | 46 - |
| Σχήμα 2. 13 Κυψελίδα PEMFC του ΕΕΣΜΕ. | 47 - |
| Σχήμα 2. 14 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας SOFC | 49 - |
| Σχήμα 2. 15 Γραφική απεικόνιση της αγοράς των ΗΣΚ από το 1990 έως το 2004- | 51 - |
| Σχήμα 2. 16 Η αγορά των ΗΣΚ ανά τύπο από την αρχή της δεκαετίας του 70 έως τώρα..... | 51 - |
| Σχήμα 2. 17 Γραφική απεικόνιση των τύπων ΗΣΚ ανά πεδίο εφαρμογών | 52 - |
| Σχήμα 2. 18 Ανάπτυξη νέων συστημάτων ανά γεωγραφική περιοχή | 53 - |
| Σχήμα 2. 19 Η συνολική παραγωγή των επιβατικών αυτοκινήτων ανά έτος την τελευταία δεκαετία (πηγή www.fuelcelltoday.com)..... | 53 - |
| Σχήμα 2. 20 Το μοντέλο B-Class F-Cell FCV της DaimlerChrysler (αριστερά) και το Sequel FCV της GM (δεξιά). | 54 - |
| Σχήμα 2. 21 Το Nissan X-Trail (αριστερά) και το PSI/Michelin Hy-Light (δεξιά) είναι δύο από τα οχήματα που είναι εφοδιασμένα με δεξαμενές πίεσης 10,000psi. | 54 - |
| Σχήμα 2. 22 Περιοχές χρήσης οχημάτων κινούμενων με ΗΣΚ το 2004 | 55 - |
| Σχήμα 2. 23 Λεωφορεία εφοδιασμένα με ΗΣΚ..... | 55 - |
| Σχήμα 2. 24 Ο συνολικός αριθμός των λεωφορείων που κατασκευάστηκαν από το 1993-2003 | 56 - |
| Σχήμα 2. 25 Αριθμός FCBs που κατασκευάστηκαν ανά γεωγραφική περιοχή..... | 56 - |
| Σχήμα 2. 26 Δοκιμές σε εγκαταστάσεις τεχνολογίας MCFC από την MTU HotModules | 57 - |
| Σχήμα 2. 27 Αθροιστικό διάγραμμα των σταθμών παραγωγής ισχύος μεγάλης κλίμακας σε κάθε έτος | 58 - |
| Σχήμα 2. 28 Ποσοστά χρήσης των διάφορων τύπων ΗΣΚ..... | 58 - |
| Σχήμα 2. 29 Μικρής κλίμακας μονάδα παραγωγής ισχύος τροφοδοτούμενη με φυσικό αέριο ως καύσιμο, κατασκευασμένη από την Vaillant σε συνεργασία με την Plug power και προορίζεται για την εγχώρια ευρωπαϊκή αγορά. | 59 - |
| Σχήμα 2. 30 Συνολική παραγωγή μικρής κλίμακας μονάδα παραγωγής ισχύος από το 1997 έως το 2003. | 60 - |
| Σχήμα 2. 31 Χρήση των μικρής κλίμακας μονάδων παραγωγής ισχύος ανά γεωγραφική θέση..... | 61 - |
| Σχήμα 2. 32 Το εστιατόριο McDonalds στη North Babylon (NY) τροφοδοτείται με ρεύμα σε ορισμένα τμήματα με ΗΣΚ. | 61 - |

| | |
|---|---------|
| Σχήμα 2. 33 Φορητά Αλκαλικά Κελιά Καυσίμου από τη δεκαετία του '60 Αριστερά : Συσκευή της Pratt & Whitney ισχύος 500 W. Δεξιά: Συσκευή ισχύος 300 W που τροφοδοτεί δράπανο χειρός. | - 62 - |
| Σχήμα 2. 34 Συνολικός αριθμός φορητών συσκευών που έχουν κατασκευαστεί ... | - 62 - |
| Σχήμα 2. 35 Περιοχές ανάπτυξης φορητών εφαρμογών των ΗΣΚ..... | - 63 - |
| Σχήμα 2. 36 Φορητές γεννήτριες ισχύος 1 kW. Αριστερά: Συμβατικό μοντέλο της Honda αξίας 640 €..... | - 64 - |
| Σχήμα 2. 37 Το τροφοδοτούμενο με μεθανόλη ακουστικό της Nokia διαφέρει πολύ από το σχεδιασμό του συστήματος μεθανόλης του Varta το 1967 | - 65 - |
| Σχήμα 3. 1 Γραφική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του SOFC..... | - 69 - |
| Σχήμα 3. 2 Απεικόνιση του σχεδιασμού “bell and spigot” | - 73 - |
| Σχήμα 3. 3 Απεικόνιση του επίπεδου σχεδιασμού | - 74 - |
| Σχήμα 3. 4 Δομή και τρόπος λειτουργίας του radial planar SOFC | - 74 - |
| Σχήμα 3. 5 Απεικόνιση του μονολιθικού σχεδιασμού του SOFC | - 75 - |
| Σχήμα 3. 6 Ανατομία tubular γεωμετρίας της Siemens Westinghouse..... | - 76 - |
| Σχήμα 3. 7 Ανατομία HPD SOFC της Siemens Westinghouse..... | - 76 - |
| Σχήμα 3. 8 SEM μικρογραφία ηλεκτρολύτη για SOFC..... | - 77 - |
| Σχήμα 3. 9 Η κρυσταλλική δομή της ζirkονίας. Το οξυγόνο απεικονίζεται με μπλε χρώμα, η ζirkονία με πράσινο..... | - 79 - |
| Σχήμα 3. 10 Ταξινόμηση των υλικών για SOFC..... | - 80 - |
| Σχήμα 3. 11 Η ιοντική αγωγιμότητα κάποιων από τα πιο υποσχόμενα οξειδία {BICUVOX.10 ($\text{Bi}_2\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$), CGO ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$), LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$), YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$)} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας | - 81 - |
| Σχήμα 3. 12 Κρυσταλλική δομή του ηλεκτρολύτη lanthanum gallate..... | - 82 - |
| Σχήμα 3. 13 Σχηματική απεικόνιση μιας ανόδου SOFC. Σημειώνεται μια πιθανή διαδρομή της ανοδικής αντίδρασης. | - 85 - |
| Σχήμα 3. 14 Απεικόνιση του CeO_2 | - 86 - |
| Σχήμα 3. 15 Σχηματική απεικόνιση μιας καθόδου SOFC. Σημειώνεται μια πιθανή διαδρομή της καθοδικής αντίδρασης. | - 89 - |
| Σχήμα 3. 16 Πιθανές θέσεις seals..... | - 95 - |
| Σχήμα 3. 17 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης ΗΕΔ συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα | - 101 - |

| | |
|--|-------|
| Σχήμα 3. 18 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης απόδοσης συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα | 103 - |
| Σχήμα 4. 1 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης | 106 - |
| Σχήμα 4. 2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας..... | 108 - |
| Σχήμα 4. 3 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας..... | 108 - |
| Σχήμα 4. 4 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή. | 109 - |
| Σχήμα 4. 5 Ροή του αερίου μέσα από το θερμικό αγωγό, στο οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T_1 | 110 - |
| Σχήμα 4. 6 Σχηματική απεικόνιση κορεστή. | 111 - |
| Σχήμα 4. 7 Κορεστής αερίου μείγματος..... | 111 - |
| Σχήμα 4. 8 Ροόμετρο φουσαλίδας. | 112 - |
| Σχήμα 4. 9 Αντιδραστήρας YSZ κυλινδρικού τύπου..... | 116 - |
| Σχήμα 4. 10 Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα YSZ. | 117 - |
| Σχήμα 4. 11 | 118 - |
| Σχήμα 4. 12 Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας..... | 119 - |
| Σχήμα 4. 13 Αρχή λειτουργίας της γέφυρας Wheatstone. | 120 - |
| Σχήμα 4. 14 Σύστημα ψεκασμού αερίου δείγματος. | 123 - |
| Σχήμα 4. 15 Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας..... | 125 - |
| Σχήμα 4. 16 Αέριος φασματογράφος Omnistar, Balzers. | 126 - |
| Σχήμα 4. 17 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του φασματογράφου..... | 127 - |
| Σχήμα 5. 1 Η επίδραση του καταλύτη στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. | 131 - |
| Σχήμα 5. 2 Σχηματική απεικόνιση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό. | 134 - |
| Σχήμα 5. 3 Το πλήρες δίκτυο αντιδράσεων κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό. | 136 - |
| Σχήμα 5. 4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F_{tot}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$ - | 142 - |
| Σχήμα 5. 5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F_{tot}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. - | 143 - |
| Σχήμα 5. 6 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F_{tot}=100$ cm^3/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$ | 144 - |
| Σχήμα 5. 7 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$ | 145 - |

| | |
|--|---------|
| Σχήμα 5. 8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων για ροή $F_{tot}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 146 - |
| Σχήμα 5. 9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων για ροή $F_{tot}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 147 - |
| Σχήμα 5. 10 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων για ροή $F_{tot}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 148 - |
| Σχήμα 5. 11 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για συνολική ροή $F_{tot}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 149 - |
| Σχήμα 5. 12 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για συνολική ροή $F_{tot}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 150 - |
| Σχήμα 5. 13 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για συνολική ροή $F_{tot}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 151 - |
| Σχήμα 5. 14 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH_4 για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 152 - |
| Σχήμα 5. 15 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ACET για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 153 - |
| Σχήμα 5. 16 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 154 - |
| Σχήμα 5. 17 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του H_2 για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 155 - |
| Σχήμα 5. 18 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό καταστροφής της αιθανόλης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 156 - |
| Σχήμα 5. 19 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CH_4 για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 157 - |
| Σχήμα 5. 20 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού της ACET για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$. | - 158 - |

| | |
|--|-------|
| Σχήμα 5. 21 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CO για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8$ kPa. | 159 - |
| Σχήμα 5. 22 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του H ₂ για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8$ kPa. | 160 - |
| Σχήμα 5. 23 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH ₄ για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min. | 161 - |
| Σχήμα 5. 24 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ACET για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min. | 162 - |
| Σχήμα 5. 25 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min. | 163 - |
| Σχήμα 5. 26 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της EtOH για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min.... | 164 - |
| Σχήμα 5. 27 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CH ₄ για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min. | 165 - |
| Σχήμα 5. 28 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού της ACET για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min. | 166 - |
| Σχήμα 5. 29 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CO για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cm ³ /min. | 167 - |
| Σχήμα 6. 1 Ηλεκτρική συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης. | 175 - |
| Σχήμα 6. 2 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=600^\circ\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=10$ mA και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25$ cc/min. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5$ kPa και $P_{\text{EtOH}}=2,17$ kPa αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-428$ mV..... | 177 - |

- Σχήμα 6. 3 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=10\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-428\text{ mV}$- 178 -
- Σχήμα 6. 4 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεϋδης σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=10\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-428\text{ mV}$- 179 -
- Σχήμα 6. 5 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{ mV}$- 180 -
- Σχήμα 6. 6 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{ mV}$- 180 -
- Σχήμα 6. 7 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεϋδης σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{ mV}$- 181 -
- Σχήμα 6. 8 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται διαδοχικά ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{ mV}$- 182 -

| | |
|---|---------|
| Σχήμα 6. 9 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται διαδοχικά ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{ mV}$ | - 183 - |
| Σχήμα 6. 10 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται διαδοχικά ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{ mV}$ | - 184 - |

Κατάλογος πινάκων

| | |
|---|---------|
| Πίνακας 2. 1 Ταξινόμηση ΗΣΚ | - 44 - |
| Πίνακας 2. 2 Επίπεδο εμποδίων και δυσκολιών στην εμπορευματοποίηση των ΗΣΚ... | - 66 - |
| Πίνακας 3. 1 Παραδείγματα υλικών ηλεκτρολυτών. | - 78 - |
| Πίνακας 3. 2 Παραδείγματα υλικών για καθόδους. | - 91 - |
| Πίνακας 3. 3 Παραδείγματα κραμάτων με βάση το σίδηρο. | - 94 - |
| Πίνακας 3. 4 Παραδείγματα κραμάτων με βάση το νικέλιο..... | - 94 - |
| Πίνακας 3. 5 Παραδείγματα κραμάτων με βάση το χρώμιο..... | - 95 - |
| Πίνακας 4. 1 Διάφοροι τύποι Θερμοστοιχείων και σφάλματα μέτρησης..... | - 114 - |
| Πίνακας 4. 2 Διάφοροι τύποι Θερμοστοιχείων, η θερμοηλεκτρική τους ικανότητα..... | - 114 - |
| Πίνακας 5. 1 | - 168 - |
| Πίνακας 5. 2 | - 169 - |
| Πίνακας 5. 3 | - 170 - |
| Πίνακας 5. 4 | - 171 - |
| Πίνακας 5. 5 | - 171 - |
| Πίνακας 6. 1 | - 185 - |
| Πίνακας 6. 2 | - 186 - |

Κεφάλαιο 1ο

Ενέργεια-Περιβάλλον-Οικονομία

| | |
|---|----|
| 1.1 Εισαγωγή | 1 |
| 1.2 Ταξινόμηση των πηγών ενέργειας | 1 |
| 1.3 Εξάρτηση από την ενέργεια | 3 |
| 1.4 Περιβαλλοντικά ζητήματα | 6 |
| 1.5 Στροφή προς τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας | 8 |
| 1.5.1 Ηλιακή Ενέργεια | 9 |
| 1.5.2 Αιολική ενέργεια | 12 |
| 1.5.3 Υδροηλεκτρική ενέργεια | 14 |
| 1.5.4 Ενέργεια των ωκεανών | 16 |
| 1.5.5 Γεωθερμία | 17 |
| 1.5.6 Πυρηνική Σύντηξη | 20 |
| 1.5.7 Βιομάζα | 21 |

1.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό περιέχει γενικές πληροφορίες που αφορούν τη διαμορφούμενη πραγματικότητα γύρω από ζητήματα που σχετίζονται με το τρίπτυχο περιβάλλον-ενέργεια-οικονομία και επιδιώκει να δώσει έμφαση στην ανάγκη για απεξάρτηση από τις συμβατικές μορφές ενέργειας. Γίνεται επίσης μια αναφορά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με έμφαση στη βιοαιθανόλη.

1.2 Ταξινόμηση των πηγών ενέργειας

Οι πηγές ενέργειας στο σύνολό τους θα μπορούσαν να ομαδοποιηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

- Τις εξωγήινες.
- Τις γήινες.

Ως εξωγήινη ενέργεια ορίζεται η ενέργεια που φτάνει στη γη από το διάστημα και ως γήινη αυτή που ήδη υπάρχει στο εσωτερικό ή στην επιφάνεια της γης. Η εξωγήινη ενέργεια στην πραγματικότητα περιλαμβάνει όλες τις πιθανές πηγές στο διάστημα που παρέχουν στη γη ενέργεια. Σε αυτές ανήκουν η ηλεκτρομαγνητική, η βαρυτική και η ενέργεια των σωματιδίων από τα άστρα και τους πλανήτες καθώς και η ενέργεια από τη σελήνη. Παρόλα αυτά η μόνη χρήσιμη εξωγήινη ενέργεια είναι η ηλεκτρομαγνητική του ηλίου, που καλείται άμεση ηλιακή ενέργεια και η βαρυτική έλξη που ασκεί η σελήνη στη γη, που είναι υπεύθυνη για τα φαινόμενα των παλιρροιών. Επειδή αυτές οι πηγές ενέργειας είναι μη εξαντλήσιμες και δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον, η χρήση τους είναι πολύ ελκυστική. Η άμεση ηλιακή ενέργεια είναι υπεύθυνη για την ύπαρξη ενός αριθμού μη εξαντλήσιμων πηγών ενέργειας. Η θέρμανση της γης από τον ήλιο, σε συνδυασμό με την περιστροφή της γύρω από τον άξονά της, δημιουργεί έντονα φαινόμενα συναγωγής και έτσι σχηματίζεται ο άνεμος στην ατμόσφαιρα και παράλληλα τα υποθαλάσσια ρεύματα στους ωκεανούς. Ο άνεμος με τη σειρά του, δημιουργεί τα κύματα στην επιφάνεια της θάλασσας, τα οποία έχουν την ικανότητα να παράγουν ενέργεια. Ακόμα, η θερμότητα του ηλίου οδηγεί στην εξάτμιση του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια της γης και μέσα από τον κύκλο του νερού επιτυγχάνεται η μεταφορά τεράστιων ποσοτήτων υδάτινων μαζών σε μεγαλύτερα υψομετρικά επίπεδα. Έτσι δίνεται στον άνθρωπο η δυνατότητα να αξιοποιήσει την υδροδυναμική ενέργεια του νερού αυτού. Μία άλλη μορφή ενέργειας που οφείλεται στην άμεση ηλιακή ενέργεια αποτελεί όλη η οργανική ύλη που παράγεται εξαιτίας της διεργασίας της φωτοσύνθεσης. Σε αυτή την πηγή ενέργειας έχει δοθεί το όνομα «βιομάζα» και περιλαμβάνει τα την χλωρίδα, την πανίδα και τα οργανικά απόβλητα διάφορων μορφών που δημιουργούνται από τον άνθρωπο.

Ως γήινη ενέργεια χαρακτηρίζεται η ενέργεια που υπάρχει στο εσωτερικό της γης είτε στον φλοιό της και περιλαμβάνει τα ορυκτά καύσιμα, τη γεωθερμική ενέργεια και την πυρηνική. Τα ορυκτά καύσιμα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αποτελούν την κύρια ενεργειακή πηγή για τον άνθρωπο. Η γεωθερμική ενέργεια είναι η ενέργεια που είναι παγιδευμένη κάτω από το φλοιό της γης και έχει τη μορφή ατμού, θερμού νερού και καυτών ή τηγμένων πετρωμάτων. Η πυρηνική ενέργεια είναι η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την αλληλεπίδραση των πυρήνων των ατόμων και είναι το αποτέλεσμα των διεργασιών που

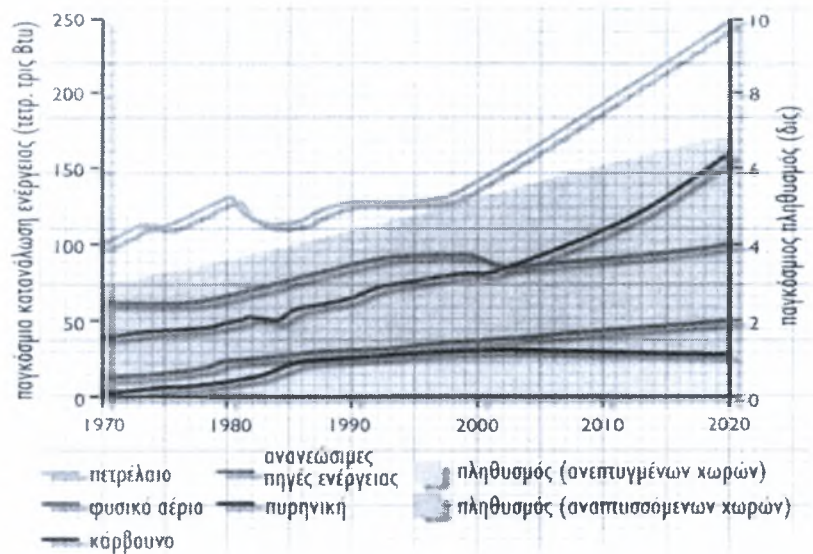
διαδραματίζονται ώστε οι πυρήνες των ατόμων που αλληλεπιδρούν να μεταβούν σε πιο σταθερές μορφές [55].

1.3 Εξάρτηση από την ενέργεια

Μέχρι σήμερα, ο άνθρωπος στηρίζει τη διαβίωση του αποκλειστικά στις φυσικές πηγές ενέργειας. Το έργο που παράγεται στις αναπτυγμένες χώρες και το τεράστιο δίκτυο αγαθών και υπηρεσιών στηρίζεται πλέον στη συνεχώς αυξανόμενη χρήση ορυκτών καυσίμων και πιο συγκεκριμένα στη χρήση του γαιάνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου.

Η ευημερία του βιομηχανοποιημένου κόσμου είχε διασφαλιστεί με τον καλύτερο τρόπο με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και για δεκαετίες υπήρξε μια αλόγιστη κατανάλωση σα να ήταν ανεξάντλητες. Σήμερα, υπάρχει επιφυλακτικότητα όσον αφορά το θέμα αυτό. Πόλεμοι και πολιτικές κρίσεις έχουν αναδείξει το πρόβλημα των πηγών καυσίμου και όλη η ανθρωπότητα έχει ευαισθητοποιηθεί για τις επιπτώσεις που έχει στο περιβάλλον αυτή η ενεργειακή εξάρτηση. Η εποχή των ορυκτών καυσίμων ως πηγή ενέργειας πλησιάζει στο τέλος της και οι ιστορικοί του μέλλοντος ίσως την καταγράψουν σαν μια περίοδο απερισκεψίας.

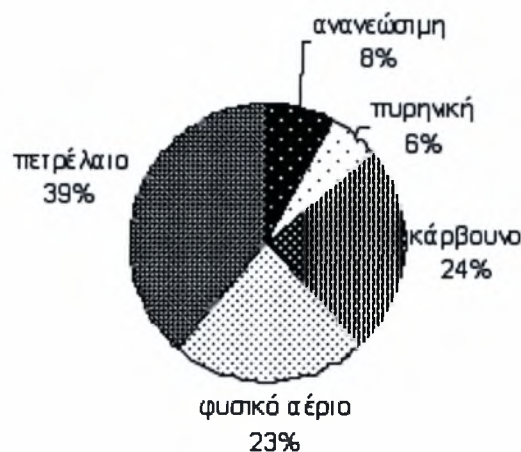
Ο πληθυσμός της γης αυξάνεται κατά 1,2-2 % το χρόνο με αποτέλεσμα το 2050 να αναμένεται να φτάσει τα 12 δισεκατομμύρια από τα 7 περίπου που είναι σήμερα. Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό με την αύξηση του πληθυσμού αυξάνονται και οι ενεργειακές απαιτήσεις. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η ανθρωπότητα παρουσιάζει μία ακόρεστη «δίψα» για ενέργεια. Οι παγκόσμιες απαιτήσεις για ισχύ έχουν τριπλασιαστεί από το 1950, σε σημείο να καταναλώνεται σήμερα ενέργεια ίση με 10.000 εκατομμύρια τόνους πετρελαίου την ημέρα. Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Συμβούλιο Ενέργειας, η κατανάλωση αναμένεται να αυξηθεί κατά 50% ως το 2020 [57]. Η κατάσταση, όμως, αναμένεται να γίνει ακόμα δυσμενέστερη καθώς οι ανεπτυγμένες χώρες καταναλώνουν τεράστια ποσά ενέργειας, γεγονός που δεν αντιστοιχεί στους πληθυσμούς τους. Έτσι με την πρόοδο των αναπτυσσόμενων χωρών και καθώς οι κάτοικοί τους θα τείνουν να υιοθετήσουν τον σύγχρονο τρόπο ζωής, οι παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες όλο και θα αυξάνονται.



Σχήμα 1. 1 Απεικόνιση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας παράλληλα με την αύξηση του πληθυσμού [57].

Ως γνωστόν, η πλειονότητα της ισχύος που λαμβάνεται προέρχεται από το πετρέλαιο το οποίο αποτελεί τη βασικότερη πηγή ενέργειας στον πλανήτη. Τα αποθέματα πετρελαίου πάνω στα οποία στηρίζεται η παγκόσμια οικονομία είναι δεκάδων εκατομμυρίων ετών και προέρχονται από τις αρχαίες θάλασσες, στις οποίες υπήρχαν τεράστιες ποσότητες φυτών και ζώων. Μετά το θάνατό τους οι οργανισμοί αυτοί παρέμεναν στο βυθό της θάλασσας, δημιουργώντας ιζήματα πλούσια σε οργανικά στοιχεία. Με το πέρασμα των χιλιετιών τα ιζήματα αυτά θάφτηκαν και συμπιέστηκαν από άλλα στρώματα ιζημάτων και έτσι κάτω από συνθήκες τεράστιων πιέσεων μετατράπηκαν σε ένα πολύπλοκο μείγμα υδρογόνου και άνθρακα. Το κάρβουνο και το φυσικό αέριο παρουσιάζουν παρόμοιες προϊστορικές καταβολές, έχοντας δημιουργηθεί εκατομμύρια χρόνια πριν.

Κατά καιρούς διάφοροι μελετητές επιχείρησαν μία σειρά προβλέψεων γύρω από το μέλλον της βιομηχανοποιημένης κοινωνίας. Ένα τέτοιο εγχείρημα όμως εγκυμονεί παγίδες καθώς είναι πολύ δύσκολο να γνωρίζει κανείς πόση ακριβώς είναι η ποσότητα των ορυκτών καυσίμων στον πλανήτη.



Σχήμα 1. 2 Χρήση των πηγών ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο.

Παρά το γεγονός ότι τα πλουσιότερα αποθέματα άνθρακα είναι τυπικά εμφανή από την επιφάνεια της γης, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο βρίσκονται πολλές δεκάδες χλμ. κάτω από το έδαφος. Η τεχνολογία εύρεσης και εξόρυξης των αποθεμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου συνεχώς βελτιώνεται και έτσι έρχονται στο φως νέα κοιτάσματα.

Πίνακας 1. 1 Αποθέματα Ορυκτών Καυσίμων (Πηγή: www.manicore.com).

| Είδος Καυσίμου | Γνωστά αποθέματα (Gtoe) | Κατανάλωση το έτος 2000 (Gtoe) | Έτη επιτρεπόμενης κατανάλωσης αν αυτή μείνει σταθερή στα σημερινά επίπεδα (με βάση τα γνωστά αποθέματα) |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---|
| Άνθρακας (εκτός από λιγνίτη) | 500 | 2,5 | 200 |
| Λιγνίτης | 110 | 0,3 | 300 |
| Πετρέλαιο | 140 | 3,5 | 40 |
| Φυσικό Αέριο | 110 | 2,0 | 55 |
| Σύνολο | 860 | 8,5 | 100 |

Ακόμα πιο δύσκολη είναι η πρόβλεψη του ρυθμού κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων. Οι απαιτήσεις ενέργειας έχουν μία πολύπλοκη εξάρτηση από τις οικονομικές συνθήκες και η αύξησή τους δεν είναι προβλέψιμη. Για παράδειγμα στις ΗΠΑ η χρήση ενέργειας αυξανόταν κατά 4,5% ετησίως στα μέσα της δεκαετίας του 1960 αλλά στις αρχές της δεκαετίας του 1980, με την πετρελαϊκή κρίση παρουσίασε μείωση της τάξης του 11% για μία περίοδο 4 ετών πριν αρχίσει μία νέα ανοδική πορεία. Οι σημερινές προβλέψεις δίνουν, με πολλές επιφυλάξεις, στα αποθέματα

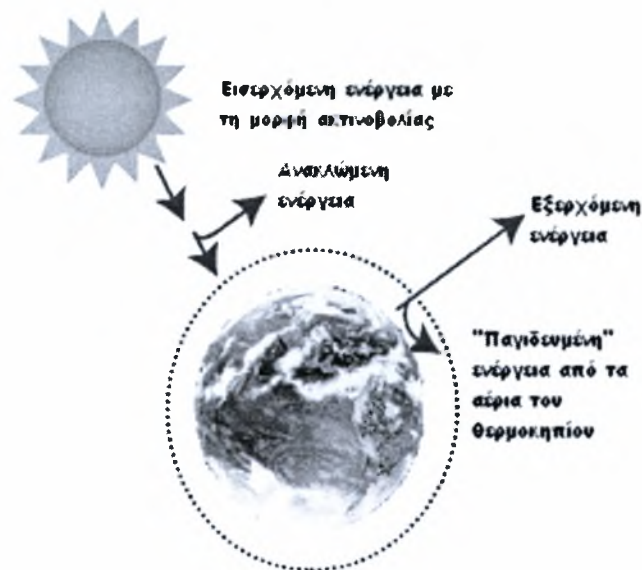
άνθρακα διάρκεια 250 περίπου ετών, στο πετρέλαιο περίπου 40 ετών και στο φυσικό αέριο 70 ετών.

1.4 Περιβαλλοντικά ζητήματα

Τα τελευταία χρόνια παρατηρούνται πρωτοφανή επίπεδα μόλυνσης, σε σημείο που να απειλούνται όλα τα έμβια όντα στον πλανήτη. Από τη βιομηχανική επανάσταση και μετά ελευθερώνονται τεράστιες ποσότητες ρύπων στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων. Στην αρχή, κύριος υπαίτιος για τη ρύπανση ήταν τα εργοστάσια που λειτουργούσαν με την καύση γαιάνθρακα. Με την ανάπτυξη των μηχανών εσωτερικής καύσης και τη διάδοση του αυτοκινήτου οι ρύποι που προέρχονταν από την καύση υγρών καυσίμων αποτελούσαν όλο και μεγαλύτερο ποσοστό, με αποτέλεσμα σήμερα οι μεταφορές να αποτελούν τον κύριο παράγοντα ρύπανσης.

Τα μεγάλα ποσά ρύπων που προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων έχουν τεράστια επίδραση στο κλίμα ολόκληρου του πλανήτη, καθώς η παγκόσμια θερμοκρασία συνεχώς παρουσιάζει άνοδο. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και οι συνέπειές του έχουν ήδη αρχίσει να εμφανίζονται με τη μορφή ακραίων καιρικών φαινομένων, ενώ οι προβλέψεις των ειδικών κάθε άλλο παρά εφησυχαστικές είναι. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂, του CH₄, των CFC και των NO_x στη ατμόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη προς το διάστημα και οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Το CO₂ που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 56% ενώ τα υποξείδια του αζώτου συνεισφέρουν κατά 7% [57].

Εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου η μέση θερμοκρασία του εδάφους έχει αυξηθεί κατά 0,3-0,6°C παγκοσμίως ενώ τα τελευταία χρόνια είναι τα πιο θερμά από το 1860. Παράλληλα το επίπεδο της θάλασσας έχει ανέβει κατά 10-25 cm τα τελευταία 100 χρόνια, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας από τη μία λιώνουν οι πάγοι στους πόλους ενώ από την άλλη, για τον ίδιο λόγο, το νερό των ωκεανών διαστέλλεται. Ορισμένα σενάρια προβλέπουν αύξηση της θερμοκρασίας από 0,9 έως 3,5°C το 2100 και άνοδο της στάθμης της θάλασσας κατά 13 έως 94 cm.



Σχήμα 1.3 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Ένα άλλο φαινόμενο που οφείλεται στην καύση ορυκτών καυσίμων είναι η όξινη βροχή. Η όξινη βροχή οφείλεται, κυρίως, σε οξείδια του αζώτου και του θείου αλλά και σε άλλους αέριους ρύπους. Όταν βρεθούν στην ατμόσφαιρα αυτές οι ενώσεις δημιουργούν οξέα (θειικό και νιτρικό) τα οποία στη συνέχεια με τη βοήθεια του νερού της βροχής μεταφέρονται στο έδαφος, με αποτέλεσμα να προκαλούν καταστροφές τόσο στη βλάστηση όσο και στα δομικά υλικά που προσβάλλονται από οξέα. Ακόμα καταστρέφουν και τους υδάτινους πόρους στους οποίους τελικά καταλήγουν.

Είναι φανερό πλέον ότι ο πλανήτης δε μπορεί να αντέξει την εκμετάλλευση των ορυκτών του πόρων με τον τρόπο που αυτή γίνεται σήμερα και έτσι καταβάλλεται προσπάθεια παγκοσμίως για τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Αυτή η προσπάθεια οδήγησε σε μία διεθνή συμφωνία, αρχικά στο Ρίο το 1992 και στη συνέχεια στη διατύπωση του πρωτοκόλλου του Κιότο το 1997, το οποίο περιέχει συγκεκριμένες δεσμεύσεις ως προς το επίπεδο των εκπομπών αέριων ρύπων. Το πρωτόκολλο εδώ και μερικούς μήνες έχει τεθεί σε πλήρη ισχύ, αφού προσχώρησε σε αυτό η πλειοψηφία, από πλευράς παραγωγής ρύπων, των βιομηχανοποιημένων χωρών, με τελευταία υπογράψασα τη Ρωσία (Νοέμβριος 2004). Σημαντική εξαίρεση αποτελούν οι ΗΠΑ, που για λόγους προστασίας της βιομηχανίας τους αρνούνται να συζητήσουν τη συμμετοχή τους στο Πρωτόκολλο του Κιότο. Σύμφωνα με αυτό, η Ευρωπαϊκή Ένωση δεσμεύτηκε να περιορίσει της συνολικές εκπομπές του CO₂ το

2000 στα επίπεδα του 1990 και στη συνέχεια να μειώσει κατά 8% τις εκπομπές την περίοδο 2008-2012, δηλαδή στόχος ήταν η συνολική μείωση 346 εκατομμυρίων τόνων CO₂.

1.5 Στροφή προς τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ο ορισμός των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) περιλαμβάνει τις πηγές ενέργειας που ο ρυθμός παραγωγής τους είναι ίδιος με το ρυθμό κατανάλωσής τους, δηλαδή είναι εκείνες οι πηγές που μπορούν να θεωρηθούν ανεξάντλητες στο χρονικό ορίζοντα του ανθρώπου. Τέτοιες μορφές ενέργειας είναι η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η υδροηλεκτρική ενέργεια, η κυματική ενέργεια, η γεωθερμία, η ενέργεια από την πυρηνική σύντηξη και η βιομάζα.

Με δεδομένο το κλίμα που επικρατεί (βλέπε §1.3 & §1.4) η αναγκαιότητα προώθησης των ΑΠΕ ως της ενδεδειγμένης εναλλακτικής – σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα- λύσης αποτελεί κομβικό στοιχείο των ενεργειακών και περιβαλλοντικών πολιτικών που διαμορφώνονται σήμερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), αλλά και στον ευρύτερο διεθνή χώρο. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 1997, στη Λευκή Βίβλο για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας αναδεικνύει με το σαφέστερο τρόπο αυτή την αναγκαιότητα και θέτει το στόχο του διπλασιασμού του μεριδίου τους στο ενεργειακό ισοζύγιο της ΕΕ, προτείνοντας ταυτόχρονα και μία σειρά από δράσεις που κρίνονται απαραίτητες για την «απογείωσή» τους (Campaign for Take-Off). Με μεταγενέστερες προτάσεις οδηγίων ο στόχος αυτός εξειδικεύεται για τον ηλεκτρικό και κτιριακό τομέα, ενώ επίκειται και ανάλογη δεσμευτική οδηγία και για τον τομέα των μεταφορών. Ειδικότερα, η πρώτη από τις προτάσεις αυτές αποσκοπεί στην ενίσχυση των ΑΠΕ στην απελευθερωμένη αγορά ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία θεωρείται επιβεβλημένη για περιβαλλοντικούς λόγους. Αντίστοιχα, στις διεθνείς συνδιασκέψεις για την κλιματική αλλαγή αναγνωρίζεται η σημαντικότητα της συμβολής των ΑΠΕ για την επίτευξη των συμφωνημένων στόχων μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια αναλυτική περιγραφή των ΑΠΕ καθώς και των σημαντικότερων συστημάτων αξιοποίησής τους.

1.5.1 Ηλιακή Ενέργεια

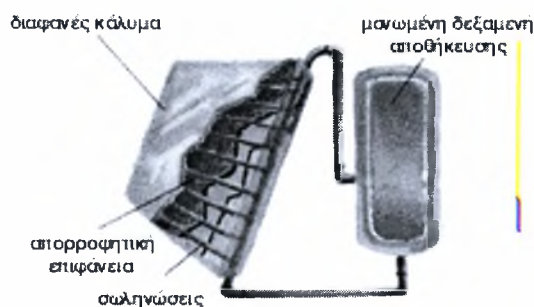
Ο Ήλιος είναι ένας τεράστιος αντιδραστήρας σύντηξης. Κάθε δευτερόλεπτο μετατρέπει περίπου 5000 μεγατόνους ύλης σε ενέργεια, αυξάνοντας έτσι τη θερμοκρασία του πυρήνα του στους 40×10^6 °C και τη θερμοκρασία της επιφάνειάς του στους 6000°C. Ένα μικρό μέρος όλης αυτής της ενέργειας φτάνει στη Γη και είτε απορροφάται είτε ανακλάται ξανά στο διάστημα. Ακόμα και με αυτές τις μεγάλες απώλειες η ισχύς που δέχεται 1m^2 επιφάνειας στη Γη σε μία ηλιόλουστη μέρα είναι περίπου 1kW. Η ποσότητα της ηλιακής ενέργειας που δέχεται η Ευρώπη ετησίως είναι 2000 φορές περισσότερη από την ενέργεια που παράγουν όλοι οι ενεργειακοί σταθμοί που λειτουργούν με άνθρακα. Έτσι, όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, τίθεται ένα μεγάλο θέμα όσον αφορά την εκμετάλλευση και τη διαχείριση αυτής της ενέργειας.

Σήμερα η ευεργετική δράση της ηλιακής ακτινοβολίας αξιοποιείται με πολλούς τρόπους:

- Με τη χρήση των θερμικών ηλιακών συστημάτων που συλλέγουν την ηλιακή ακτινοβολία και τη μετατρέπουν σε θερμότητα σε κάποια θερμομονωμένη δεξαμενή, όπου την αποθηκεύουν και ονομάζονται *ενεργητικά ηλιακά συστήματα*.
- Με τα *παθητικά ηλιακά συστήματα*, δηλαδή όλα τα κατάλληλα σχεδιασμένα και συνδυασμένα δομικά στοιχεία των οικοδομικών κατασκευών που υποβοηθούν την καλύτερη άμεση ή έμμεση εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, είτε για τη θέρμανση των κτηρίων το χειμώνα, είτε για τον κλιματισμό τους το καλοκαίρι.
- Με την απευθείας μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική με τη χρήση των *φωτοβολταϊκών συστημάτων*.

Η "καρδιά" ενός ενεργητικού ηλιακού συστήματος είναι ο ηλιακός συλλέκτης που είναι συνήθως τοποθετημένος στην ταράτσα ή στη στέγη ενός σπιτιού. Ο συλλέκτης αυτός περιλαμβάνει μια μαύρη, συνήθως επίπεδη μεταλλική επιφάνεια, η οποία απορροφά την ακτινοβολία και θερμαίνεται. Πάνω από την απορροφητική επιφάνεια βρίσκεται ένα διαφανές κάλυμμα (συνήθως από γυαλί ή πλαστικό) που παγιδεύει τη θερμότητα. Σε επαφή με την απορροφητική επιφάνεια τοποθετούνται λεπτοί σωλήνες μέσα στους οποίους διοχετεύεται κάποιο υγρό, που απάγει την

θερμότητα και τη μεταφέρει, με τη βοήθεια μικρών αντλιών (κυκλοφορητές), σε μια μεμονωμένη δεξαμενή αποθήκευσης. Το πιο απλό και διαδεδομένο σήμερα ενεργητικό ηλιακό σύστημα θέρμανσης νερού είναι ο ηλιακός θερμοσίφωνας.

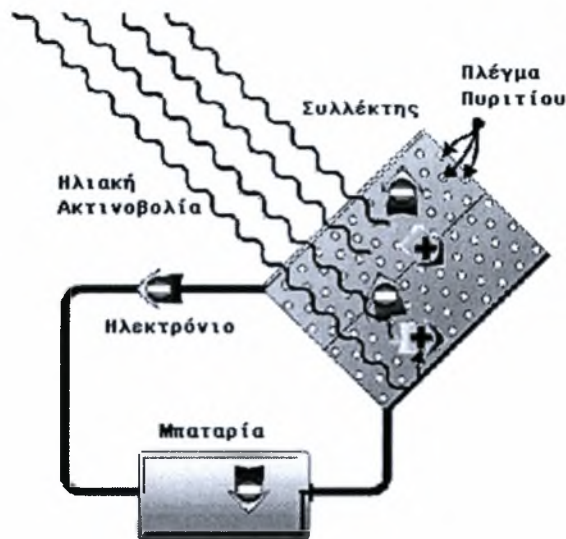


Σχήμα 1. 4 Ενεργητικό ηλιακό σύστημα θέρμανσης νερού.

Με τη βοήθεια παραβολικών ανακλαστικών δίσκων, η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να συγκεντρωθεί στο εστιακό σημείο 600 ως 2000 φορές περισσότερο από τη συνήθη και η θερμοκρασία να ανέλθει στους 800 ως 1500°C. Η θερμότητα που συλλέγεται με τις παραπάνω μεθόδους χρησιμοποιείται για την παραγωγή υπέρθερμου ατμού, ο οποίος κινεί μια ηλεκτρογεννήτρια. Έτσι με τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα μπορεί να παραχθεί και ηλεκτρική ενέργεια.

Όπως αναφέρθηκε και πριν, τα παθητικά ηλιακά συστήματα είναι τα δομικά στοιχεία ενός κτιρίου που υποβοηθούν την καλύτερη εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για τη θέρμανση ή τον κλιματισμό του κτιρίου. Προϋπόθεση για την εφαρμογή σ' ένα κτήριο παθητικών ηλιακών συστημάτων είναι η θερμομόνωσή του, ώστε να περιοριστούν οι θερμικές απώλειες (χρήση κατάλληλων υλικών και διπλών τζαμιών, στεγανοποίηση, κ.ά.). Η αρχή λειτουργίας των παθητικών συστημάτων θέρμανσης βασίζεται στο "φαινόμενο του θερμοκηπίου" ενώ τα παθητικά συστήματα κλιματισμού βασίζονται στην ηλιοπροστασία του κτηρίου, δηλαδή στην παρεμπόδιση της εισόδου των ανεπιθύμητων κατά τη θερινή περίοδο ακτινών του ήλιου στο κτήριο.

Με την πρόοδο της τεχνολογίας δόθηκε η δυνατότητα εκμετάλλευσης της ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας με τη χρήση των ηλιακών φωτοβολταϊκών συστημάτων (Φ/Β). Η λειτουργία τους στηρίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δηλαδή την άμεση μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα.



Σχήμα 1. 5 Λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Δημιουργώντας συστοιχίες φωτοβολταϊκών κυψελών, είναι δυνατό να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα αρκετό για να καλύψει τις ανάγκες όπως:

- Η λειτουργία επιστημονικών συσκευών (όπως δορυφόρων).
- Η κίνηση ελαφρών αυτοκινήτων (ηλιακά αυτοκίνητα).
- Η λειτουργία φάρων.
- Η κάλυψη έστω και μέρους των ενεργειακών αναγκών μικρών απομονωμένων κατοικιών, όπως φωτισμός, τηλεπικοινωνίες, ψύξη, ηχητική κάλυψη, (όχι κουζίνες, θερμοσίφωνες, ηλεκτρικά καλοριφέρ).



Σχήμα 1. 6 Χρήση φωτοβολταϊκών στοιχείων σε κατοικίες.

Το σημαντικό είναι ότι η ενέργεια που παράγεται με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατό να αποθηκευτεί σε ηλεκτρικούς συσσωρευτές (μπαταρίες) είτε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου, από την ηλεκτρόλυση νερού και στη συνέχεια αυτό να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Έτσι επιτυγχάνεται η παραγωγή ενέργειας ανεξάντλητης, ανανεώσιμης, φθηνής και κυρίως "καθαρής".

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν τα κτίρια για την εγκατάσταση φωτοβολταϊκών είναι να υπάρχει:

- Επαρκής ελεύθερος και ασκίαστος χώρος.
- Νότιος προσανατολισμός.
- Κατάλληλο γεωγραφικό πλάτος ($\pm 10^\circ$).
- Κατάλληλος χώρος για ηλεκτρονικά συστήματα και μπαταρίες.

1.5.2 Αιολική ενέργεια

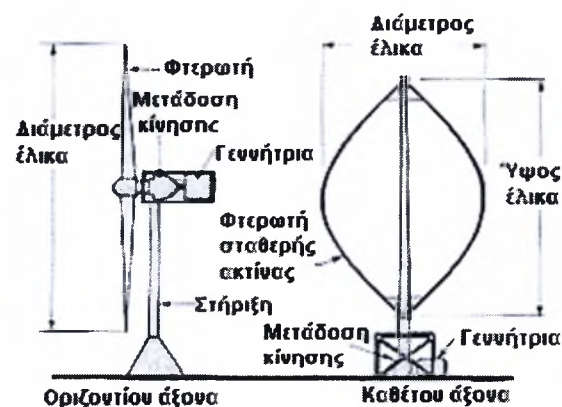
Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, γιατί η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας έτσι τους ανέμους. Είναι μια ήπια μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον και πρακτικά ανεξάντλητη. Αν υπήρχε η δυνατότητα, με τη σημερινή τεχνολογία, να καταστεί εκμεταλλεύσιμο το συνολικό αιολικό δυναμικό της γης, εκτιμάται ότι η παραγόμενη σε ένα χρόνο ηλεκτρική ενέργεια θα ήταν υπερδιπλάσια από τις ανάγκες της ανθρωπότητας στο ίδιο διάστημα (Αιολική ενέργεια, ΚΑΠΕ 1998). Υπολογίζεται ότι στο 25 % της επιφάνειας της γης επικρατούν άνεμοι μέσης ετήσιας ταχύτητας πάνω από 5,1 m/sec, σε ύψος 10 m πάνω από το έδαφος. Όταν οι άνεμοι πνέουν με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή την τιμή, τότε το αιολικό δυναμικό του τόπου θεωρείται εκμεταλλεύσιμο και οι απαιτούμενες εγκαταστάσεις μπορούν να καταστούν οικονομικά βιώσιμες, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα. Άλλωστε το κόστος κατασκευής των ανεμογεννητριών έχει μειωθεί σημαντικά και μπορεί να θεωρηθεί ότι η αιολική ενέργεια διανύει την "πρώτη" περίοδο ωριμότητας, καθώς είναι πλέον ανταγωνιστική των συμβατικών μορφών ενέργειας.



Σχήμα 1. 7 Αιολικό πάρκο.

Σήμερα η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με ανεμογεννήτριες, που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική. Κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Τις ανεμογεννήτριες με οριζόντιο άξονα, όπου ο δρομέας είναι τύπου έλικας και ο άξονας μπορεί να περιστρέφεται συνεχώς παράλληλα προς τον άνεμο.
- Τις ανεμογεννήτριες με κατακόρυφο άξονα που παραμένει σταθερός.



Σχήμα 1. 8 Τύποι ανεμογεννητριών.

Στην παγκόσμια αγορά έχουν επικρατήσει οι ανεμογεννήτριες οριζόντιου άξονα σε ποσοστό 90 %. Η ισχύς τους μπορεί να ξεπερνά τα 500 kW και μπορούν να συνδεθούν κατευθείαν στο ηλεκτρικό δίκτυο της χώρας. Έτσι μια συστοιχία πολλών

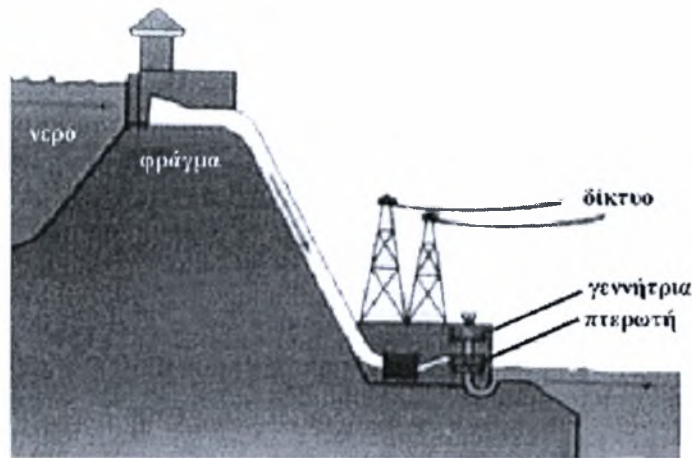
ανεμογεννητριών, που ονομάζεται αιολικό πάρκο, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Η συστηματική εκμετάλλευση του αιολικού δυναμικού συμβάλλει στην αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη εξοικονόμηση σημαντικών ποσοτήτων συμβατικών καυσίμων. Επίσης περιορίζεται σημαντικά η ρύπανση του περιβάλλοντος, αφού έχει υπολογισθεί ότι η παραγωγή ηλεκτρισμού μιας μόνο ανεμογεννήτριας ισχύος 550 kW σε ένα χρόνο, υποκαθιστά την ενέργεια που παράγεται από την καύση 2.700 βαρελιών πετρελαίου, δηλαδή αποτρέπει την εκπομπή 735 περίπου τόνων CO₂ ετησίως καθώς και 2 τόνων άλλων ρύπων. Τα ενδεχόμενα προβλήματα από την αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας είναι ο θόρυβος από τη λειτουργία των ανεμογεννητριών, οι σπάνιες ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές σε ραδιόφωνο, τηλεόραση και τηλεπικοινωνίες, που επιλύονται όμως με την ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς και πιθανά προβλήματα αισθητικής.

1.5.3 Υδροηλεκτρική ενέργεια

Το νερό κάνοντας τον "κύκλο του" στη φύση έχει δυναμική ενέργεια, όταν βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, η οποία μετατρέπεται σε κινητική, όταν το νερό ρέει προς χαμηλότερες περιοχές. Με τα υδροηλεκτρικά έργα μπορεί να εκμεταλλευτεί την ενέργεια του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στην κατανάλωση με το ηλεκτρικό δίκτυο. Η μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων με τη χρήση υδραυλικών στροβίλων παράγει την υδροηλεκτρική ενέργεια.

Η υδροηλεκτρική ενέργεια ταξινομείται σε μεγάλης και μικρής κλίμακας. Η μικρή κλίμακας υδροηλεκτρική ενέργεια διαφέρει σημαντικά από τη μεγάλης κλίμακας σε ότι αφορά τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Οι μεγάλης κλίμακας υδροηλεκτρικές μονάδες απαιτούν τη δημιουργία φραγμάτων και τεράστιων δεξαμενών με σημαντικές επιπτώσεις στο άμεσο περιβάλλον. Η κατασκευή φραγμάτων για τη συγκέντρωση νερού περιορίζει τη μετακίνηση των ψαριών, της άγριας ζωής και επηρεάζει ολόκληρο το οικοσύστημα. Τα μικρής κλίμακας συστήματα τοποθετούνται δίπλα σε ποτάμια και κανάλια και έχουν λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον οικοσύστημα. Υδροηλεκτρικές μονάδες λιγότερες των 30 MW σε μέγεθος χαρακτηρίζονται μικρής κλίμακας και θεωρούνται ανανεώσιμες πηγές.



Σχήμα 1. 9 Απεικόνιση υδροηλεκτρικής εγκατάστασης.

Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση της υδραυλικής ενέργειας είναι :

- Οι υδροηλεκτρικοί σταθμοί είναι δυνατό να τεθούν σε λειτουργία αμέσως μόλις ζητηθεί επιπλέον ηλεκτρική ενέργεια, σε αντίθεση με τους θερμικούς σταθμούς (γαιανθράκων, πετρελαίου), που απαιτούν χρόνο προετοιμασίας .
- Είναι μία «καθαρή» και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.
- Μέσω των υδροταμιευτήρων δίνεται η δυνατότητα να ικανοποιηθούν και άλλες ανάγκες, όπως ύδρευση, άρδευση, ανάσχεση χειμάρρων, δημιουργία υγροτόπων, αναψυχή, αθλητισμός.

Τα μειονεκτήματα που συνήθως εμφανίζονται είναι:

- Το μεγάλο κόστος κατασκευής φραγμάτων και εξοπλισμού των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής, όπως και ο πολύς χρόνος που απαιτείται μέχρι την αποπεράτωση του έργου.
- Η έντονη περιβαλλοντική αλλοίωση στην περιοχή του ταμιευτήρα (ενδεχόμενη μετακίνηση πληθυσμών, υποβάθμιση περιοχών, αλλαγή στη χρήση γης, στη χλωρίδα και πανίδα περιοχών αλλά και του τοπικού κλίματος, πλήρωση ταμιευτήρων με φερτές ύλες, αύξηση σεισμικής επικινδυνότητας, κ.ά.). Η διεθνής πρακτική σήμερα προσανατολίζεται στην κατασκευή μικρών φραγμάτων.

Οι μεγάλες σύγχρονες εγκαταστάσεις , όπως της Itaipu στον ποταμό Παρανά της Βραζιλίας, έχουν ενεργειακή ικανότητα πάνω από 10000 MW, ενέργεια ισοδύναμη με 10 μεγάλους ενεργειακούς σταθμούς ορυκτών καυσίμων. Το φράγμα Three Gorges στον ποταμό Γιανγκτσέ της Κίνας, που υπολογίζεται να λειτουργήσει

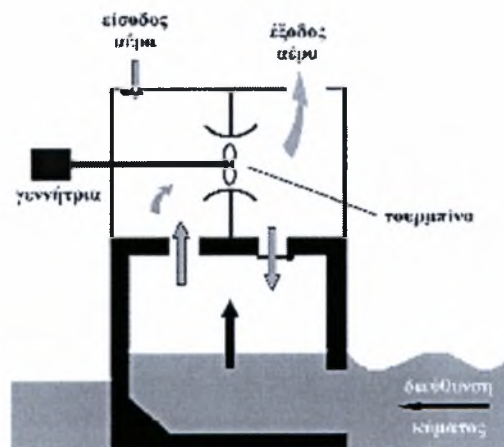
το 2010, θα έχει ικανότητα παραγωγής 19000 MW και θα καλύπτει το 10% της ηλεκτρικής ενέργειας της Κίνας.

1.5.4 Ενέργεια των ωκεανών

Οι ωκεανοί μπορούν να προσφέρουν τεράστια ποσά ενέργειας. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι για να εκμεταλλευτεί η ενέργεια της θάλασσας:

1. Από τα κύματα.
2. Από τις παλίρροιες.
3. Από τις θερμοκρασιακές διαφορές του νερού.

Η κινητική ενέργεια των κυμάτων μπορεί να περιστρέψει το στρόβιλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8. Η ανυψωτική κίνηση του κύματος πιέζει τον αέρα προς τα πάνω, μέσα στο θάλαμο και θέτει σε περιστροφική κίνηση του στρόβιλου έτσι ώστε η γεννήτρια να παράγει ρεύμα. Αυτός είναι ένας μόνο τύπος εκμετάλλευσης της ενέργειας των κυμάτων. Η παραγόμενη ενέργεια είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες μιας οικίας, ενός φάρου, κ.λ.π..



Σχήμα 1. 10 Αξιοποίηση της κυματικής ενέργειας.

Η αξιοποίηση της παλιρροϊκής ενέργειας χρονολογείται εκατοντάδες χρόνια πριν, αφού με τα νερά που δεσμεύονταν στις εκβολές ποταμών από την παλίρροια, κινούνταν νερόμυλοι. Τα εισερχόμενα νερά της παλίρροιας στην ακτή κατά την πλημμυρίδα μπορούν να παγιδευτούν σε φράγματα, οπότε κατά την άμπωτη τα

αποθηκευμένα νερά ελευθερώνονται και κινούν υδροστρόβιλο, όπως στα υδροηλεκτρικά εργοστάσια. Τα πλέον κατάλληλα μέρη για την κατασκευή σταθμών ηλεκτροπαραγωγής είναι οι στενές εκβολές ποταμών. Η διαφορά μεταξύ της στάθμης του νερού κατά την άμπωτη και την πλημμυρίδα πρέπει να είναι τουλάχιστον 10 μέτρα. Σήμερα οι μικροί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το θαλασσινό νερό βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο. Η ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι ικανή να καλύψει τις ανάγκες μιας πόλης μέχρι και 240 χιλιάδων κατοίκων.

Η θερμική ενέργεια των ωκεανών μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί με την εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του θερμότερου επιφανειακού νερού και του ψυχρότερου νερού του πυθμένα. Η διαφορά αυτή πρέπει να είναι τουλάχιστον 3,5°C.

Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση της ενέργειας των ωκεανών, εκτός από "καθαρή" και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είναι το σχετικά μικρό κόστος κατασκευής των απαιτούμενων εγκαταστάσεων, η μεγάλη απόδοση (40-70 kW ανά μέτρο μετώπων κύματος) και η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρόλυση από το άφθονο θαλασσινό νερό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Στα μειονεκτήματα αναφέρεται το κόστος μεταφοράς της ενέργειας στη στεριά καθώς και το αυξημένο κόστος συντήρησης λόγω της διάβρωσης από το αλμυρό νερό.

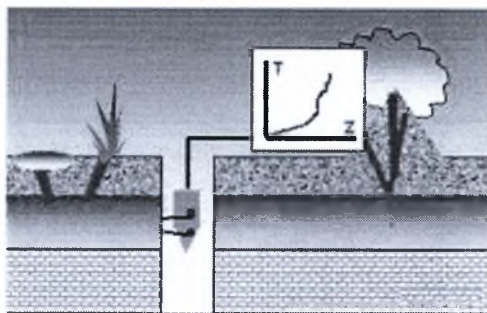
1.5.5 Γεωθερμία

Η γεωθερμική ενέργεια είναι μία φυσική, ήπια και σε σημαντικό βαθμό ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εμπεριέχεται σε φυσικούς επιφανειακούς ή υπόγειους ατμούς, με ή χωρίς αέρια συθερμά νερά ή σε μείγματα των παραπάνω, καθώς και σε θερμά-ξηρά πετρώματα. Η εκμετάλλευση της ενέργειας αυτής είναι εφικτή μόνο υπό την προϋπόθεση ότι οι γεωλογικές συνθήκες, σε συνδυασμό με το θερμικό φορτίο, εξασφαλίζουν ένα οικονομικό αποτέλεσμα. Γεωθερμική ενέργεια περιέχεται και σε ξηρά-θερμά πετρώματα σε μεγάλα βάθη, σε γεωπεπιεσμένους σχηματισμούς και σε λειωμένα πετρώματα (μάγματα), αλλά είναι δύσκολη η αξιοποίηση αυτής της ενέργειας με τα σημερινά τεχνικά και οικονομικά δεδομένα. Αντίθετα, αναπτύσσεται συνεχώς η αξιοποίηση της αβαθούς γεωθερμίας, από ρηχά ρευστά ή πετρώματα, έστω και αν έχουν μικρή θερμοκρασία.

Σε μερικές περιοχές της γης παρατηρούνται ασυνήθιστα υψηλές τιμές της θερμικής ροής, δηλαδή της μετάδοσης της θερμότητας από το εσωτερικό προς την επιφάνεια. Αυτές οι περιοχές, με θετική θερμική ανωμαλία, έχουν βεβαίως προτεραιότητα στη γεωθερμική έρευνα και αξιοποίηση. Όμως, με τις σημερινές τεχνολογικές εξελίξεις και με τη σημερινή κατάσταση στον τομέα της ενέργειας, γίνονται ενδιαφέρουσες και περιοχές με μικρότερες θερμικές ανωμαλίες ή και χωρίς καμία ανωμαλία. Αρκεί οι περιοχές αυτές να διαθέτουν αξιόλογες ποσότητες ρευστών σε μικρά σχετικά βάθη, μέχρι 3000 m. Το βάθος αυτό θεωρείται γενικά ως το μέγιστο βάθος των γεωτρήσεων γεωθερμίας με τα σημερινά οικονομικά δεδομένα.

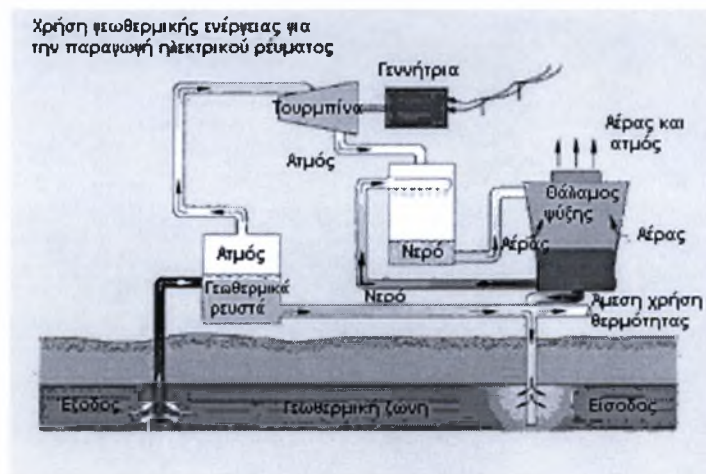
Τα τελευταία χρόνια, ο ρόλος που διαδραματίζει η γεωθερμία αυξάνεται συνεχώς, αφού η γεωθερμική ενέργεια αποτελεί μία ουσιαστικά ανεξάντλητη και οικονομική μορφή ενέργειας, με πολλές και χρήσιμες εφαρμογές, καθώς και με ήπιες ή σχεδόν μηδενικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η εγκατεστημένη ισχύς για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την εκμετάλλευση γεωθερμικών πεδίων υψηλής θερμοκρασίας ($>150^{\circ}\text{C}$) αυξήθηκε από 3887 MW το 1980 στα 7974 MW το 2000 και αναμένεται να ξεπεράσει τα 11000 MW το τρέχον έτος (Huttrer, 2001). Βεβαίως το γεγονός ότι τα γεωθερμικά ρευστά δεν μεταφέροντα μακριά από τον τόπο παραγωγής τους αποτελεί βασικό περιοριστικό παράγοντα και συντελεί στην αποθάρρυνση των ανεπτυγμένων χωρών να επενδύσουν σε αυτό το χώρο, επειδή τα γεωθερμικά ρευστά πρέπει να ξοπιοηθούν επί τόπου, στις περιοχές και τις χώρες που τα διαθέτουν.

Εδώ και αιώνες είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία σε μεταλλευτικές στοές, βαθιά πηγάδια κτλ. είναι υψηλότερη της επιφανειακής και παραμένει σταθερή στο χρόνο. Η πρώτη φορά που μετρήθηκε με θερμόμετρο η θερμοκρασία στο εσωτερικό της γης ήταν το 1740, σε ένα ορυχείο κοντά στο Belfort της Γαλλίας. Σήμερα η θερμοκρασία της γης μετρείται κυρίως με γεωτρήσεις και είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία αυξάνει με το βάθος, με μέσο ρυθμό 1°C ανά 30 m ή καλύτερα 30°C ανά km [56].



Σχήμα 1. 11 Αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει του βάθους.

Η κυριότερη θερμική χρήση της γεωθερμικής ενέργειας σήμερα, τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκόσμια, αφορά στη θέρμανση θερμοκηπίων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στις υδατοκαλλιέργειες, δεδομένου ότι πολλά είδη υδρόβιων οργανισμών, όπως χέλια, γαρίδες ή φύκια, αναπτύσσονται γρηγορότερα σε αυξημένες θερμοκρασίες (25 έως 30 °C). Άλλη διαδεδομένη χρήση της γεωθερμίας είναι η θέρμανση οικισμών. Η θερμική ενέργεια που δεσμεύεται από τη γεωθερμική πηγή διοχετεύεται προς τους χρήστες με τη βοήθεια ενός δικτύου αγωγών (τηλεθέρμανση). Στις άνυδρες νησιωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές, μια άλλη εφαρμογή μπορεί να είναι η θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού, ενώ στις περιπτώσεις γεωθερμικών ρευστών υψηλής θερμοκρασίας (>150°C) μπορεί να γίνει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με την εκτόνωση ατμού.



Σχήμα 1. 12 Σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την εκμετάλλευση της γεωθερμίας.

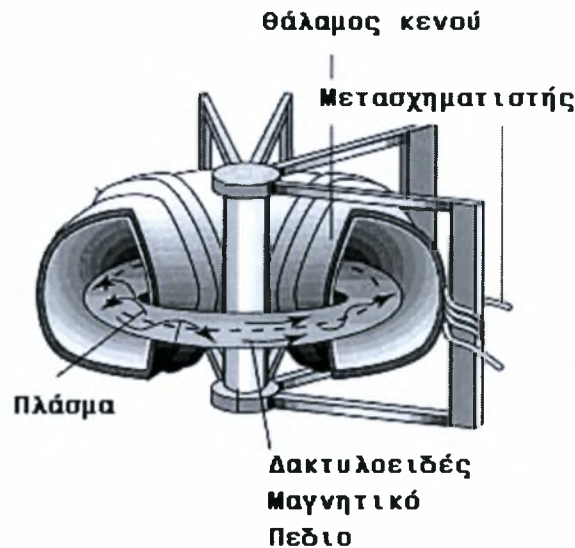
1.5.6 Πυρηνική Σύντηξη

Το όνειρο της αποκομιδής ενέργειας από την ίδια αντίδραση που τροφοδοτεί με ενέργεια τον Ήλιο μας προϋπήρχε από το 1920, όταν ο Άρθουρ Εντιγκτον υπέθεσε ότι η ενέργεια από τον Ήλιο και τα αστέρια ήταν προϊόν της σύντηξης (συνένωσης) ατόμων υδρογόνου σε Ήλιο. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950 υπήρξε μεγάλη πρόοδος στην έρευνα για την θερμοπυρηνική. Όμως η μόνη πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας σύντηξης μέχρι σήμερα είναι η βόμβα υδρογόνου. Οι ερευνητές υπογραμμίζουν ότι η πυρηνική σύντηξη έχει ένα σχεδόν ανεξάντλητο δυναμικό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ισότοπα του υδρογόνου που υπάρχουν σε ένα μόλις γαλόνι νερού έχουν ενέργεια σύντηξης ισοδύναμη με 300 γαλόνια βενζίνης. Μια ενεργειακή μονάδα σύντηξης θα έχει επίσης μηδενικές εκπομπές ρύπων που εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και δεν θα παράγει κανένα από τα μακράς διάρκειας εξουδετέρωσης υψηλής ακτινοβολίας ραδιενεργά κατάλοιπα που συνδέονται με τις ενεργειακές μονάδες πυρηνικής διάσπασης. Παρά το θεωρητικό δυναμικό της όμως, οι ειδήμονες προβλέπουν ότι ο κόσμος απέχει ακόμα 50 χρόνια και εκατομμύρια δολάρια ερευνών από την παραγωγή ηλεκτρισμού από μονάδες σύντηξης. Αυτό κυρίως οφείλεται στο τεράστιο μέγεθος και την πολυπλοκότητα του αντιδραστήρα που θα μπορεί να αντέξει τις συνθήκες μιας θερμοπυρηνικής σύντηξης.

Αντίθετα με την πυρηνική διάσπαση που χρησιμοποιείται στις συνηθισμένες ενεργειακές μονάδες δεν υπάρχει συνήθης μέθοδος έναυσης σε μια αντίδραση σύντηξης. Η σύντηξη μπορεί μόνο να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες τυπικές για τον πυρήνα των αστέρων, δηλαδή περίπου $10 \times 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}$. Σε αυτές τις θερμοκρασίες τα συστατικά της σύντηξης βρίσκονται σε μορφή πλάσματος όπου τα άτομα διασπώνται σε πυρήνες και ηλεκτρόνια. Κανένα γνωστό στερεό υλικό δεν θα μπορούσε να αντέξει τις θερμοκρασίες που συνεπάγεται μια θερμοπυρηνική σύντηξη. Γι αυτό το λόγο απαιτείται ένα ισχυρό σύστημα περιορισμού για να διατηρεί το πλάσμα μακριά από τα τοιχώματα του δοχείου στο οποίο περιέχεται.

Αυτή τη στιγμή υπάρχουν δύο μέθοδοι περιορισμού του πλάσματος οι οποίες μελετώνται ανά τον κόσμο ο «Μαγνητικός περιορισμός» και ο «Αδρανής περιορισμός». Οι περισσότεροι ειδήμονες πιστεύουν ότι ο μαγνητικός περιορισμός έχει τη μεγαλύτερη δυναμική και οι περισσότερες από τις πρόσφατες έρευνες σε πυρηνικούς αντιδραστήρες βασίστηκαν στο μοντέλο του TOKAMAK. Το

ΤΟΚΑΜΑΚ είναι το ακρωνύμιο της Ρωσικής ονομασίας της συσκευής. Το σύστημα αναπτύχθηκε στη πρώην Σοβιετική Ένωση και βρίσκεται υπό μελέτη στις Η.Π.Α., Ιαπωνία και Ευρώπη. Ένας σπειροειδής μαγνητικό θάλαμος είναι μια ατσάλινη κατασκευή σε σχήμα ντόνατ μέσα στην οποία περιορίζεται το πλάσμα με τη χρήση ισχυρών πηνίων από υπεραγώγιμα υλικά που δημιουργούν ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο.

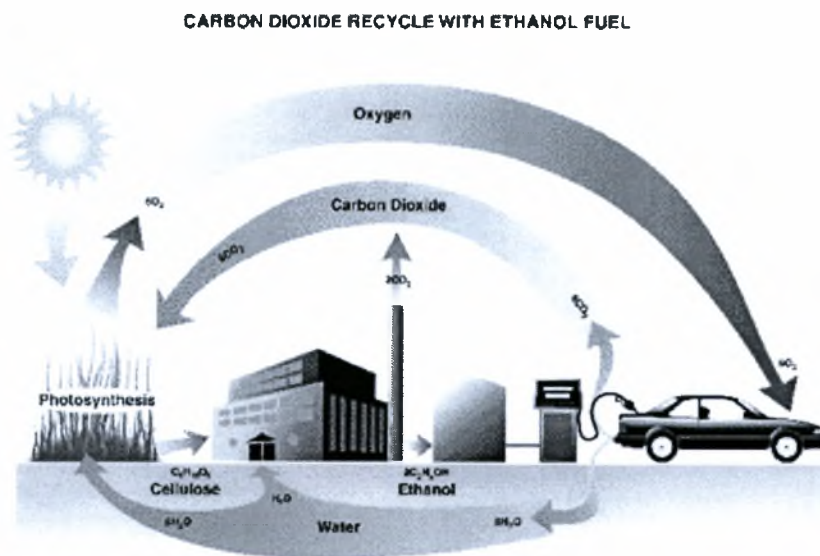


Σχήμα 1. 13 Αντιδραστήρας τύπου ΤΟΚΑΜΑΚ.

Η άλλη μέθοδος περιορισμού του πλάσματος είναι ο αδρανής περιορισμός όπου μικρές ποσότητες μίγματος δευτερίου-τριτίου θερμαίνονται γρήγορα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες με τη χρήση ισχυρής ακτίνας λέιζερ ή ακτίνας φορτισμένων σωματιδίων. Χρειάζονται πολύ υψηλής ισχύος λέιζερ ενώ οι έρευνες στη μέθοδο του αδρανούς περιορισμού δεν έχει αναπτυχθεί τόσο όσο ο μαγνητικός περιορισμός.

1.5.7 Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα εννοείται η παραγωγή ενέργειας (βιοενέργεια) από οργανικές ύλες. Η οργανική ύλη της γης βρίσκεται στο λεπτό στρώμα του φλοιού που ονομάζεται βιόσφαιρα. Αποτελεί ένα πολύ μικρό μέρος της συνολικής μάζας της γης, αλλά για τον άνθρωπο είναι πολύ σημαντική καθώς αποτελεί μια τεράστια αποθήκη ενέργειας, η οποία ανανεώνεται συνεχώς. Πηγή όλης αυτής της ενέργειας είναι ο ήλιος. Η ποσότητα της ηλιακής ενέργειας που δεσμεύεται από την οργανική ύλη αντιστοιχεί στο οκταπλάσιο της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας.



Σχήμα 1. 14 Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα.

Η εγκλωβισμένη βιοενέργεια ανακυκλώνεται με τη βοήθεια μιας σειράς χημικών και φυσικών διεργασιών στα φυτά, το έδαφος και γενικά το χώρο γύρω από την έμβια ύλη, μέχρι που τελικά ακτινοβολείται από τη γη σαν θερμότητα χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτή η κυκλική διεργασία είναι πολύ σημαντική, επειδή υπάρχει η δυνατότητα δέσμευσης μέρους της βιομάζας στη φάση που ακόμη λειτουργεί ως αποθήκη χημικής ενέργειας.

Πηγές βιομάζας

- Βιομάζα αποτελούν όλα τα υπολείμματα της δασικής ύλης που προκύπτουν από την υλοτόμηση και την επεξεργασία ξύλου, την αραίωση των φυτειών και το κλάδεμα των δέντρων. Πρόκειται για κορυφές και κλαδιά των υλοτομούμενων δέντρων τα οποία δεν έχουν εμπορική αξία και συνήθως αφήνονται να σαπίσουν επί τόπου. Σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων σχηματίζονται επίσης στις μονάδες επεξεργασίας ξύλου, με τη μορφή πριονιδιών. Τα δασικά υπολείμματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την θέρμανση κατοικιών, καθώς κυκλοφορούν στο εμπόριο λέβητες που λειτουργούν με υπολείμματα υλοτομίας, ή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- Μεγάλο μέρος των αστικών απορριμμάτων αποτελούν βιολογική ύλη. Οι χωματερές στις οποίες διατίθενται αποτελούν ένα τεράστιο βιοαντιδραστήρα

όπου τα θαμμένα απορρίμματα διασπώνται παρουσία μικροοργανισμών ώστε τελικά με κατάλληλη αξιοποίηση να παράγεται βιοαέριο ή αέριο χωματελής (LFG – Landfill Gas). Επίσης, είναι δυνατή η ενεργειακή αξιοποίησή τους με την άμεση καύση, την παραγωγή δηλαδή RDF (Refuse Derived Fuel), λύνοντας έτσι μέρος του προβλήματος διάθεσης των απορριμμάτων.

Τα βιομηχανικά απορρίμματα δεν μπορούν να αναμιχθούν με τα αστικά για λόγους ασφαλείας. Είναι όμως δυνατόν να ανακτηθεί από αυτά ποσότητα ενέργειας. Για παράδειγμα, τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων πρέπει να υποβληθούν σε αερόβια επεξεργασία ώστε να μειωθεί το οργανικό τους φορτίο. Αντί αυτής της επεξεργασίας, τα απόβλητα μπορούν να οδηγηθούν σε αναερόβια χωνευτήρια και το παραγόμενο βιοαέριο να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση.

- Τα γεωργικά υπολείμματα αποτελούν μία πλούσια ενεργειακή πηγή, είτε πρόκειται για ζωικά, όπως είναι η κοπριά είτε για φυτικά, όπως άχυρο, υπολείμματα από καλλιέργειες ρυζιού, σακχαροκαλάμων, καλαμποκιού, σόγιας αλλά και καρυδιών και άλλων καρπών. Ποσότητες από τα υπολείμματα αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά παράγοντας θερμότητα ικανή να καλύψει τις ανάγκες μικρών βιομηχανικών και βιοτεχνικών μονάδων ή για τηλεθέρμανση κτιρίων.

Τα ζωικά απόβλητα από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια και άλλες κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις, αποσυντίθενται με τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης και με τη δράση βακτηριδίων παράγεται βιοαέριο. Το βιοαέριο αποτελεί μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα μαζί με υδρατμούς και μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων. Η σημαντική περιεκτικότητα του μεθανίου στο βιοαέριο το καθιστά κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί για σκοπούς θέρμανσης ή την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος ή σε πολλές περιπτώσεις και για τα δύο (συμπαράγωγή), με χρήση συστήματος το οποίο αξιοποιεί το βιοαέριο με μηχανές εσωτερικής καύσης, που κινούν γεννήτριες ενώ ταυτόχρονα το νερό ψύξης και τα καυσαέρια χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση του χωνευτηρίου. Άλλη μέθοδος για την εκμετάλλευση του ενεργειακού περιεχομένου των ζωικών αποβλήτων είναι η άμεση καύση, όταν η περιεχόμενη υγρασία είναι χαμηλή.

Καλλιέργειες που περιέχουν άμυλο σαν κύριο συστατικό, όπως οι πατάτες και το καλαμπόκι, εφόσον υδρολυθούν, μετατρέπεται το περιεχόμενο άμυλο σε σάκχαρο και στη συνέχεια αυτό, με κατάλληλη διεργασία (αναερόβια βιολογική), σε αλκοόλη προκύπτοντας τελικά αιθανόλη. Ακόμα για αυτό το

σκοπό χρησιμοποιούνται απευθείας καλλιέργειες σακχαροκαλάμων, που ήδη περιέχουν σάκχαρα και έτσι παρακάμπτεται η διεργασία της υδρόλυσης. Η βιοαιθανόλη που προκύπτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης είτε άμεσα σε κατάλληλα τροποποιημένες μηχανές είτε με τη μορφή μειγμάτων όπως είναι το E85 και το E45, χωρίς να χρειάζεται μετατροπή στον κινητήρα. Τα μείγματα αυτά αποτελούνται από 85% αιθανόλη και 15% βενζίνη και από 45% αιθανόλη και 55% βενζίνη αντίστοιχα και είναι πολύ διαδεδομένα σε χώρες όπως οι ΗΠΑ και η Βραζιλία. Ακόμα η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε άμεσα, είτε ύστερα από μια μικρή προεργασία στις *κυψελίδες καυσίμων*.

- Μία σύγχρονη πηγή βιομάζας είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες, δηλαδή όλα τα μονοετή ή πολυετή φυτά που καλλιεργούνται με σκοπό να χρησιμοποιηθεί η παραγόμενη βιομάζα για την παραγωγή καυσίμων. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι το σόργο, η ελαιοκράμβη, οι σπόροι μουστάρδας, τα καλάμια και οι λόχμες, ο μίσχανθος και ο ευκάλυπτος. Στην Ελλάδα, τη σημαντικότερη ετήσια ενεργειακή καλλιέργεια αποτελεί το σόργο το οποίο μπορεί άνετα να αποδώσει μέχρι και ένα τόνο βιοαιθανόλη ανά στρέμμα.

Κεφάλαιο 2ο

Οι κυψελίδες καυσίμου-Fuel cells

| | |
|---|----|
| 2.1 Εισαγωγή | 26 |
| 2.2 Προτεινόμενη λύση : Κυψελίδες καυσίμου | 26 |
| 2.3 Ιστορική αναδρομή..... | 27 |
| 2.3.1 Κυψελίδες καυσίμου - τα πρώτα 120 έτη | 27 |
| 2.3.2 Κυψελίδες καυσίμου - τα επόμενα 40 έτη | 29 |
| 2.4 Αρχές Λειτουργίας – Ανατομία | 30 |
| 2.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση..... | 33 |
| 2.5.1 Απόδοση 1 ^{ου} νόμου..... | 33 |
| 2.5.2 Απόδοση 2 ^{ου} νόμου..... | 35 |
| 2.6 Χημική και Ηλεκτροχημική Κινητική..... | 36 |
| 2.7 Τύποι κυψελίδων καυσίμου | 41 |
| 2.7.1 Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (AFC) | 41 |
| 2.7.2 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) | 43 |
| 2.7.3 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) | 44 |
| 2.7.4 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEFC) | 46 |
| 2.7.5 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOFC) | 49 |
| 2.8 Εμπορευματοποίηση..... | 51 |
| 2.8.1 Μεταφορές | 53 |
| 2.8.1.α) Επιβατικά οχήματα | 53 |
| 2.8.1.β) Λεωφορεία | 56 |
| 2.8.2 Μεγάλης κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος | 57 |
| 2.8.3 Μικρής κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος | 60 |
| 2.8.4 Φορητές εφαρμογές | 63 |
| 2.9 Τεχνικά και Οικονομικά Εμπόδια για την Εμπορευματοποίηση | 66 |

2.1 Εισαγωγή

Αυτό το κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Στόχος είναι η οικειοποίηση του αναγνώστη με την εναλλακτική αυτή τεχνολογία μετατροπής ενέργειας, αποκτώντας το θεωρητικό υπόβαθρο και κατανοώντας τις αρχικές σχετικές έννοιες. Παρατίθενται πληροφορίες σχετικές με την ιστορική εξέλιξη των κυψελίδων, την αρχή λειτουργίας και την ανατομία τους. Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται αναφορά στη θερμοδυναμική ανάλυση και τη χημική κινητική που περιγράφει τη λειτουργία τους. Έπειτα γίνεται μια ταξινόμηση των κυψελίδων με βάση τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά. Τέλος, δίνεται έμφαση στις εφαρμογές τους ως συστήματα παραγωγής ενέργειας και γίνεται μια σύντομη αναφορά στις τάσεις της διεθνούς αγοράς και τα εμπόδια που λειτουργούν σαν τροχοπέδη για την πλήρη εμπορευματοποίησή τους.

2.2 Προτεινόμενη λύση : Κυψελίδες καυσίμου

Τα κελιά καυσίμου, ύστερα από την πολυετή έρευνα που έχει διεξαχθεί στον τομέα τους, έχουν φτάσει στο επίπεδο να θεωρούνται μια καλή εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας. Κύρια πλεονεκτήματα τους είναι ότι δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον καθώς το μόνο παραπροϊόν της λειτουργίας τους είναι το νερό. Όπως συμβαίνει στις μηχανές εσωτερικής καύσης έτσι και τα κελιά καυσίμου χρησιμοποιούν ένα καύσιμο, διαφορετικό ανάλογα με τον τύπο του κελιού, από το οποίο παίρνουν τη χημική ενέργεια και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική. Η κύρια διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι στα κελιά καυσίμου δεν υπάρχει η ενεργοβόρα διαδικασία της καύσης αλλά η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται απευθείας στην επιθυμητή μορφή ενέργειας. Χαρακτηρίζονται από υψηλότερη θερμοδυναμική απόδοση σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας αφού οι απώλειες είναι μειωμένες. Επίσης είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι τα κελιά καυσίμου δεν έχουν κινούμενα μέρη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα από τη μία το κόστος συντήρησής τους να είναι πολύ μικρό και από την άλλη η λειτουργία τους να είναι σχεδόν αθόρυβη.

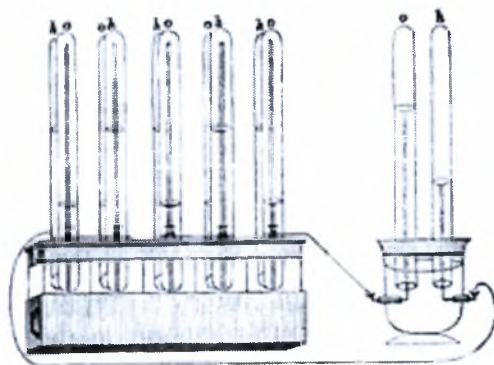
Βέβαια υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα στα συστήματα αυτά που δεν έχουν επιτρέψει μέχρι τώρα την εδραίωσή τους στην ενεργειακή αγορά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ότι έχουν πολύ υψηλό αρχικό κόστος, ότι δεν έχουν

δοκιμαστεί σε γραμμές παραγωγής ώστε να αποδειχτεί η αξιοπιστία τους και ότι δεν υπάρχει η κατάλληλη υποδομή για την παραγωγή και τη μεταφορά των ποσοτήτων του υδρογόνου που θα χρειαζόταν σε περίπτωση μαζικής παραγωγής, καθώς το υδρογόνο είναι το πιο κοινό καύσιμο για αυτές τις διατάξεις.

2.3 Ιστορική αναδρομή

2.3.1 Κυψελίδες καυσίμου - τα πρώτα 120 έτη

Η ιστορία των κυψελίδων καυσίμου ξεκινά από το δέκατο ένατο αιώνα και την εργασία του Βρετανού δικαστή και επιστήμονα, Sir William Robert Grove. Τα πειράματά του το 1839 στην ηλεκτρόλυση, δηλαδή τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, οδήγησαν στην συσκευή που θα ονομαζόταν αργότερα κυψελίδα καυσίμου. Ο Grove σκέφτηκε ότι πρέπει να είναι δυνατό να αντιστραφεί η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο.



Σχήμα 2. 1 Η "μπαταρία αερίου" που σχεδιάστηκε από τον William Grove το 1843

(πηγή www.generalhydrogen.com).

Για να εξετάσει αυτήν την θεωρία έβαλε δύο λεπτές ράβδους λευκόχρυσου σε δύο σφραγισμένα μπουκάλια, εκ των οποίων το ένα περιείχε υδρογόνο και το άλλο οξυγόνο. Όταν αυτές οι διατάξεις βυθίστηκαν σε διάλυμα αραιού θειικού οξέως τα δύο ηλεκτρόδια άρχισαν να διαρέονται από ρεύμα και σχηματίστηκε νερό. Προκειμένου να αυξηθεί η παραχθείσα τάση, ο Grove σύνδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά και κατασκεύασε αυτό που ανέφερε ως "μπαταρία αερίου". Ο όρος "κυψελίδα καυσίμου" επινοήθηκε από τους χημικούς Ludwig Mond και

Charles Langer το 1889 όταν προσπάθησαν να κατασκευάσουν την πρώτη πρακτική συσκευή χρησιμοποιώντας αέρα και βιομηχανικό αέριο.

Έγινε σύντομα προφανές ότι θα υπήρχαν πολλά επιστημονικά εμπόδια που έπρεπε να υπερνικηθούν εάν αυτή η τεχνολογία επρόκειτο να εμπορευματοποιηθεί και το ενδιαφέρον για την εφεύρεση του Grove άρχισε να χάνεται. Μέχρι το τέλος του 19^{ου} αιώνα η εμφάνιση της μηχανής εσωτερικής καύσεως και η ευρεία εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων σήμαινε ότι η κυψελίδα καυσίμου αποτελούσε ένα αντικείμενο επιστημονικού μόνο ενδιαφέροντος.

Το επόμενο σημαντικό κεφάλαιο στην ιστορία κυψελίδων καυσίμου γράφτηκε από έναν μηχανικό στο πανεπιστήμιο του Cambridge, τον Dr Francis Thomas Bacon. Το 1932 ο Bacon έδειξε ενδιαφέρον για τη μηχανή που αναπτύχθηκε από τους Mond και Langer και πραγματοποίησε διάφορες τροποποιήσεις στο αρχικό σχέδιο. Αυτές περιέλαβαν την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων λευκόχρυσου με το λιγότερο ακριβό πλέγμα νικελίου. Αντικατέστησε, επίσης, τον ηλεκτρολύτη θεικού οξέος με το αλκαλικό υδροξείδιο του καλίου, μια ουσία λιγότερο διαβρωτική για τα ηλεκτρόδια. Αυτή η συσκευή που το ονόμασε "κελί Bacon ", ήταν στην ουσία το πρώτο αλκαλικό κελί καυσίμου (AFC). Εντούτοις θα χρειαζόνταν άλλα 27 έτη έως θα μπορούσε να παραγάγει μία κυψελίδα καυσίμου που να λειτουργεί. Το 1959 ο Bacon παρουσίασε μια συσκευή ισχύος 5 kW.



Σχήμα 2. 2 Το κελί καυσίμου ισχύος 5 kW του Francis Bacon

(πηγή www.generalhydrogen.com).



Σχήμα 2. 3 Το τρακτέρ κινούμενο με ΗΣΚ του Harry Allis-Chalmers

(πηγή www.generalhydrogen.com).

Ο Bacon αποδείχτηκε ότι δεν ήταν το μόνο πρόσωπο που εργαζόταν πάνω στις κυψελίδες καυσίμου καθώς αργότερα εκείνο το έτος ο Harry Karl Ihrig, παρουσίασε το πρώτο όχημα κινούμενο από κυψελίδες καυσίμου. Με το συνδυασμό

1008 κυψελίδων κατασκεύασε μία συστοιχία που μπορούσε να παραγάγει 15 kW και κινούσε ένα τρακτέρ 20 ίππων.

2.3.2 Κυψελίδες καυσίμου - τα επόμενα 40 έτη

Η πρόσφατη ιστορία της κυψελίδας καυσίμου μπορεί να θεωρηθεί ότι ξεκινά στις αρχές της δεκαετίας του '60. Η NASA έψαχνε έναν τρόπο να τροφοδοτήσει μια σειρά επανδρωμένων διαστημικών πτήσεων και είχε αποκλείσει τις μπαταρίες δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ βαριές, την ηλιακή ενέργεια δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ ακριβή και την πυρηνική ενέργεια που ήταν πάρα πολύ επικίνδυνη και στράφηκε σε εναλλακτικές λύσεις. Η κυψελίδα καυσίμου ήταν μία πιθανή λύση και η NASA έστρεψε το ερευνητικό της ενδιαφέρον στην ανάπτυξη μίας πρακτικής συσκευής. Η έρευνα οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το 1955 ο χημικός Willard Thomas Grubb που εργαζόταν για τη General Electric (GE) τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο των κυψελίδων καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μιας μεμβράνης με εναλλαγή ιόντων πολυστυρολίου σε ρόλο ηλεκτρολύτη. Τρία χρόνια αργότερα, ένας άλλος χημικός της GE, ο Leonard Niedrach, επινόησε έναν τρόπο να εναποθέτει λευκόχρυσο σε αυτήν την μεμβράνη και αυτό έγινε γνωστό ως "κυψελίδας καυσίμου Grubb- Niedrach".



Σχήμα 2. 4 Πολυμερική μεμβράνη της GE
(πηγή www.generalhydrogen.com).



Σχήμα 2. 5 Το ΗΣΚ Gemini της NASA
(πηγή www.generalhydrogen.com).

Στις αρχές της δεκαετίας του '60 ο κατασκευαστής αεροσκαφών Pratt & Whitney τροποποίησε το αρχικό σχέδιο προκειμένου να μειωθεί το βάρος και ανέπτυξε μία κυψελίδα καυσίμου που αποδείχθηκε μεγαλύτερης διάρκειας από το σχέδιο PEM της GE. Κατά συνέπεια η P&W κέρδισε τη σύμβαση της NASA για την

κατασκευή αυτών των κυψελίδων καυσίμου στο διαστημικό πρόγραμμα Απόλλων και τα αλκαλικά κελιά χρησιμοποιήθηκαν από τότε στις περισσότερες αποστολές που ακολούθησα. Ένα πρόσθετο όφελος των κυψελίδων καυσίμου σε διαστημικές εφαρμογές είναι ότι παράγουν πόσιμο νερό ως υποπροϊόν. Παρά το ενδιαφέρον για τις διαστημικές εφαρμογές, η ανάπτυξης των κυψελίδων καυσίμου για γήινες εφαρμογές δεν είχε τους ίδιους ρυθμούς.

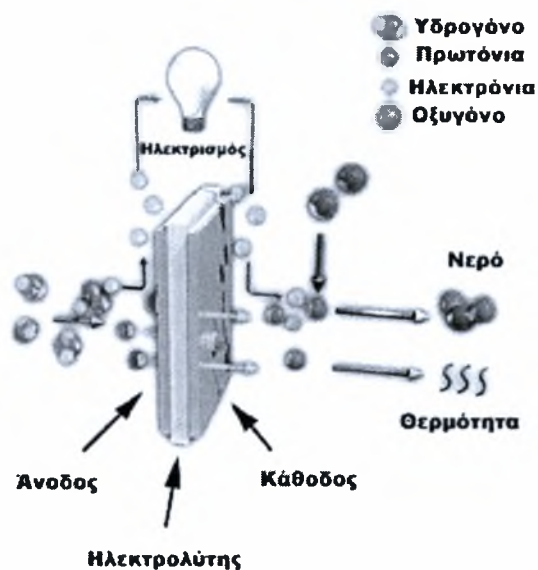
Η πετρελαϊκή κρίση το 1973 ανανέωσε το ενδιαφέρον για τη παραγωγή ενέργειας από κυψελίδες καυσίμου και κυβερνήσεις στράφηκαν προς τη μείωση της εξάρτησής τους από τις εισαγωγές πετρελαίου. Διάφορες επιχειρήσεις και κυβερνητικές οργανώσεις άρχισαν να αναλαμβάνουν σοβαρή έρευνα για την υπερνίκηση των εμποδίων της εμπορευματοποίησης των κυψελίδων καυσίμου. Καθ' όλη τη διάρκεια της δεκαετίας του '70 και του '80 μια τεράστια ερευνητική προσπάθεια αφιερώθηκε στην ανάπτυξη των υλικών, τον προσδιορισμό της βέλτιστης πηγής καυσίμων και τη δραστική μείωση του κόστους αυτής της «εξωτικής» τεχνολογίας.

Τέλος, τη δεκαετία του '90, πάνω από 150 έτη μετά από τα πειράματα του Grove, η υπόσχεση της ανέξοδης, καθαρής και ανανεώσιμης ενέργειας άρχισε να φαίνεται ότι θα γίνει πραγματικότητα καθώς παρουσιάστηκαν τα πρώτα εφαρμόσιμα κελιά καυσίμου. Οι σημαντικές τεχνικές ανακαλύψεις κατά τη διάρκεια της δεκαετίας περιέλαβαν την παραγωγή του πρώτου οχήματος κυψελίδων καυσίμου το 1993 από την канаδική Ballard. Δύο έτη αργότερα παρουσιάστηκε μία συστοιχία κυψελίδων καυσίμου με πυκνότητα ισχύος 1 kW ανά λίτρο από Ballard και Daimler Benz. Τα τελευταία έτη έχουν παρουσιαστεί κυψελίδες καυσίμου που εγκαθίστανται σε νοσοκομεία και σχολεία και πολλές από τις σημαντικότερες αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν παρουσιάσει πρωτότυπα αυτοκίνητα τροφοδοτημένα με κυψελίδες καυσίμου. Έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές λεωφορείων τροφοδοτούμενων με κυψελίδες καυσίμου στο Σικάγο και το Βανκούβερ και άλλες πόλεις στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη σκοπεύουν να αποκτήσουν τέτοια οχήματα στο άμεσο μέλλον [www.fuelcelltoday.com].

2.4 Αρχές Λειτουργίας – Ανατομία

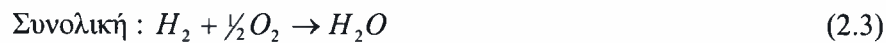
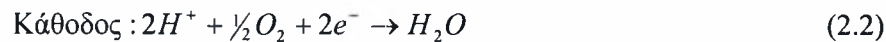
Τη βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου αποτελούν ένα στρώμα ηλεκτρολύτη, ο οποίος έρχεται σε επαφή με την άνοδο και την κάθοδο, που

βρίσκονται εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου το οποίο συνήθως είναι οξυγόνο ή αέρας.



Σχήμα 2.6 Αναπαράσταση της βασικής δομής και λειτουργίας του κελιού καυσίμου [4].

Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Στην τυπική μορφή μίας κυψελίδας καυσίμου, το υδρογόνο τροφοδοτείται στο τμήμα της ανόδου και το οξυγόνο στο τμήμα της καθόδου. Αυτά αντιδρούν προς παραγωγή νερού, μέσω μιας συνολικής χημικής ωθούσας δύναμης, ενώ ταυτόχρονα εκλύουν θερμότητα. Αυτή η χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό. Ο ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί σαν φράγμα στη διάχυση του καυσίμου και του οξειδωτικού αλλά επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων, είναι δηλαδή αγωγός δευτέρου είδους. Έτσι, αν για παράδειγμα ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο θα οξειδωθεί στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, αφού διέλθουν μέσω του ηλεκτρολύτη, αντιδρούν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια, τα οποία μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων και είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια. Συνολικά το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:



Η ταξινόμηση των διάφορων τύπων κελιών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα γίνεται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και μέσω του οποίου ανάλογα με την περίπτωση είναι δυνατό να μετακινηθούν πρωτόνια, οξειδία, υδροξύλια ή ανθρακικά ιόντα. Το κύριο χαρακτηριστικό του ηλεκτρολύτη είναι ότι άγει ιόντα, οπότε είναι σαφές ότι επιθυμείται υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Ακόμα, το γεγονός ότι λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ καυσίμου και οξειδωτικού, καθιστά αναγκαία τη χαμηλή διαπερατότητά του και από τις δύο ουσίες. Επίσης, πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα γιατί σε αντίθετη περίπτωση η κυψελίδα καυσίμου θα βραχυκυκλώνει και χημική σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας έτσι ώστε να υπάρχει ευελιξία και καλή μηχανική αντοχή όσον αφορά τις θερμικές καταπονήσεις. Η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία και είναι διαφορετική για κάθε υλικό, συνεπώς το υλικό του ηλεκτρολύτη καθορίζει και τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Ο ρόλος των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας είναι επίσης σημαντικός. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξυγόνου και είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό πάνω στα οποία έχει επιστρωθεί με διάφορες τεχνικές ο καταλύτης που επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Αποτελούνται από υλικά, ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγίμα αφού από αυτά διέρχονται και τα ιόντα με κατεύθυνση προς ή από τον ηλεκτρολύτη αλλά και τα ηλεκτρόνια με κατεύθυνση προς ή από το κύκλωμα. Ακόμα, τα υλικά αυτά πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά σε αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον.

2.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση

2.5.1 Απόδοση I^{ov} νόμου

Είναι γνωστό ότι η θερμική απόδοση, n_{th} , μίας θερμικής μηχανής είναι ίση με:

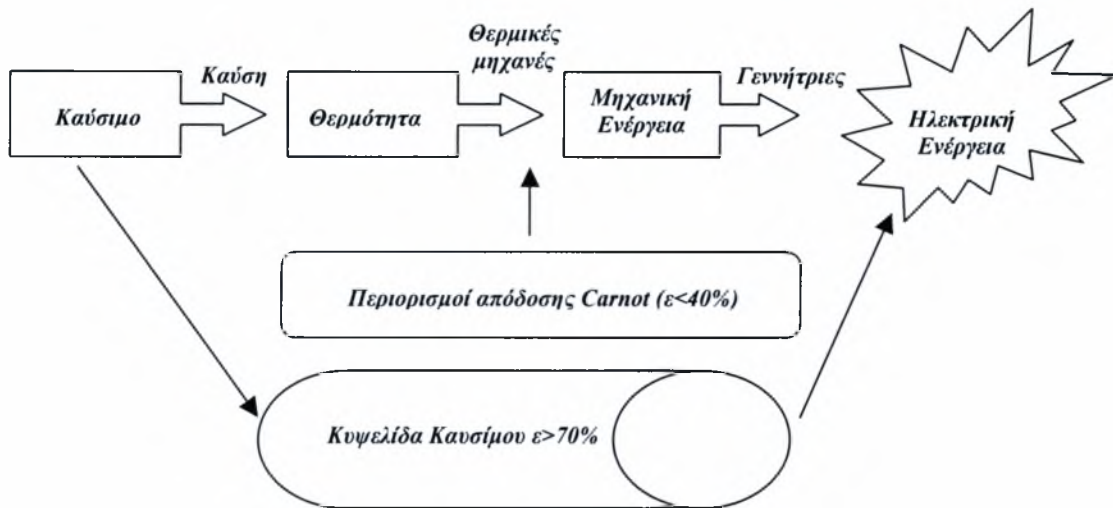
$$n_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (2.4)$$

όπου W_{net} το καθαρό έργο που παράγεται και Q_{in} η συνολική ενέργεια που παρέχεται στη μηχανή από το καύσιμο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να επιτύχει μία θερμική μηχανή καθορίζεται από τον θεωρητικό αντιστρεπτό κύκλο του Carnot. Σύμφωνα με αυτόν μία θερμική μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο διαφορετικών πηγών θερμότητας με θερμοκρασίες T_L και T_H , όπου T_L η χαμηλότερη θερμοκρασία και T_H η υψηλότερη, μπορεί να έχει μέγιστη θερμική απόδοση:

$$n_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.5)$$

Όλες οι θερμικές μηχανές που λειτουργούν μεταξύ δύο θερμοκρασιών T_L και T_H έχουν χαμηλότερες αποδόσεις από αυτή του αντιστρεπτού κύκλου του Carnot. Αυτό συμβαίνει γιατί στις πραγματικές θερμικές μηχανές υπάρχουν αναντιστρεπτότητες οι οποίες εντοπίζονται κυρίως στη διαδικασία της καύσης, όπου υπάρχουν πολλές απώλειες κατά τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμότητα καθώς και στην τριβή που παρουσιάζεται στα κινητά μέρη που έχουν οι θερμικές μηχανές.

Αντίθετα με τις θερμικές μηχανές οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σχεδόν ισοθερμοκρασιακά εφόσον δεν υπάρχει καύση, δηλαδή τα προϊόντα εξέρχονται από τη συσκευή στην ίδια θερμοκρασία που εισέρχονται σε αυτή. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος αλλά και του ότι οι κυψελίδες καυσίμου δεν έχουν κινητά μέρη έχουν πολύ αυξημένη απόδοση σε σχέση με τις θερμικές μηχανές αφού σχεδόν όλη η ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια.



Σχήμα 2. 7 Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με το κελί καυσίμου.

Στις κυψελίδες καυσίμου δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο, $W_{\max, \text{cell}}$, είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων.

$$W_{\max, \text{cell}} = -\Delta G \quad (2.6)$$

Το ηλεκτρικό έργο, W_{cell} , που παράγεται οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων εξαιτίας μίας διαφοράς δυναμικού E μεταξύ των ηλεκτροδίων και ισούται με

$$W_{\text{cell}} = n_e \cdot F \cdot E \quad (2.7)$$

όπου n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mol καυσίμου και F η σταθερά του Faraday (96484.6 Cb/mol).

Από τις σχέσεις (2.4) και (2.7) προκύπτει η εξής σχέση για την απόδοση των κελιών καυσίμου :

$$n_{th,cell} = \frac{n_e \cdot F \cdot E}{HHV} \quad (2.8)$$

όπου το Q_{in} έχει αντικατασταθεί από τη μέγιστη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV.

Η μέγιστη θερμική απόδοση για ένα κελί καυσίμου δίνεται όταν το δυναμικό E είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E^o , το οποίο προκύπτει στην κατάσταση ισορροπίας που δεν παράγεται ρεύμα από το κελί.

$$n_{th,cell,max} = \frac{n_e \cdot F \cdot E^o}{HHV} \quad (2.9)$$

2.5.2 Απόδοση 2^{ου} νόμου

Η απόδοση του 2^{ου} νόμου μιας συσκευής παραγωγής ενέργειας εκφράζει το ποσοστό του έργου που χάνεται κατά τη διαδικασία παραγωγής ενέργειας από αναντιστρεπτότητες. Ουσιαστικά είναι ένα μέτρο σύγκρισης της πραγματικής συσκευής με την αντιστρεπτή. Για τις θερμικές μηχανές ισχύει:

$$n_{II} = \frac{W_{act}}{W_{rev}} \quad \text{ή} \quad n_{II} = \frac{W_{act}}{W_{Carnot}} \quad (2.10, 2.11)$$

όπου n_{II} η απόδοση του 2^{ου} νόμου, W_{act} το πραγματικό έργο και W_{rev} το αντιστρεπτό έργο, που για τις θερμικές μηχανές ισούται με το έργο του κύκλου του Carnot, W_{Carnot} .

Για τις κυψελίδες καυσίμου η απόδοση του 2^{ου} νόμου είναι η εξής:

$$n_{II} = \frac{W_{act}}{W_{rev}} = \frac{n \cdot F \cdot E}{n \cdot F \cdot E^o} \Leftrightarrow n_{II} = \frac{E}{E^o} \quad (2.12)$$

Ουσιαστικά η απόδοση του 2^{ου} νόμου στις κυψελίδες καυσίμου είναι ο λόγος ο λόγος του δυναμικού προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

2.6 Χημική και Ηλεκτροχημική Κινητική

Η χημική κινητική εξετάζει το ρυθμό και το μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται μία αντίδραση. Ο ρυθμός είναι η μάζα σε moles ενός προϊόντος που παράγεται ή ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται στη μονάδα του χρόνου. Ο μηχανισμός είναι η αλληλουχία των χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα των οποίων αποτέλεσμα είναι η χημική αντίδραση. Είναι σημαντικό να είναι γνωστές οι σχέσεις που συνδέουν τον ρυθμό με τις λειτουργικές παραμέτρους οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του αντιδρώντος μείγματος.

Ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A σε μία γενική αντίδραση του τύπου



είναι ο εξής :

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.14)$$

όπου C_A, C_B οι συγκεντρώσεις των A και B αντίστοιχα και k η κινητική σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, που είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις.

Η εξάρτηση της σταθεράς k από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-E/RgT} \quad (2.15)$$

όπου το A παριστάνει τον παράγοντα συχνότητας ή αλλιώς τον προεκθετικό παράγοντα, το R_g τη σταθερά των αερίων και το T τη θερμοκρασία.

Με συνδυασμό των σχέσεων (2.14) και (2.15) προκύπτει ότι

$$r = A \cdot e^{-E/RgT} \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.16)$$

Η εξίσωση (2.16) επιτρέπει τον υπολογισμό του ρυθμού της αντίδρασης από μεγέθη που μπορούν εύκολα να μετρηθούν πειραματικά, όπως είναι η συγκέντρωση και η θερμοκρασία.

Τέλος, η ηλεκτροχημεία εξετάζει σε μία χημική αντίδραση όχι μόνο τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αλλά και τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου. Ο όρος ηλεκτροχημική αντίδραση είναι γενικός και περιλαμβάνει το συνολικό ηλεκτροχημικό φαινόμενο που πραγματοποιείται στη διαφασική περιοχή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, δηλαδή περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές διεργασίες όπως είναι η προσρόφηση ουσιών, οι χημικές δράσεις που προηγούνται της ηλεκτροδιακής αντίδρασης και άλλες.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε καθοδικές και ανοδικές αντιδράσεις. Στις καθοδικές αντιδράσεις τα ηλεκτρόνια από την κάθοδο κινούνται προς την άνοδο, προκαλώντας έτσι καθοδικό ρεύμα i_c . Στις ανοδικές αντιδράσεις οι ηλεκτρενεργές ουσίες αποβάλλουν ηλεκτρόνια στην άνοδο, προκαλώντας έτσι ανοδικό ρεύμα i_a που κινείται από την άνοδο στην κάθοδο.

Το δυναμικό που παράγεται από ένα κελί καυσίμου κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (2.13) περιγράφεται από την εξίσωση του Nerst:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n_e \cdot F} \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.17)$$

όπου P είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Ένα κελί καυσίμου παράγει το μέγιστο δυναμικό σε κατάσταση ισορροπίας και αυτό είναι το E° . Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση το δυναμικό που παράγεται είναι E, που είναι μικρότερο από το E° . Η διαφορά δυναμικού $E - E^{\circ}$ ονομάζεται υπέρταση και γενικά στη βιβλιογραφία συμβολίζεται με n. Έτσι ισχύει:

$$n = E - E^{\circ} \quad (2.18)$$

Η υπέρταση ανάλογα με το ηλεκτρόδιο που εμφανίζεται διακρίνεται σε ανοδική (θετική) υπέρταση και σε καθοδική (αρνητική) υπέρταση. Το γεγονός ότι η

τάση E είναι μικρότερη όταν η κυψελίδα καυσίμου δεν λειτουργεί σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή όταν το κύκλωμα είναι κλειστό και διαρρέεται από ρεύμα, οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση.

Η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer, που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{-n\beta F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n[1-\beta]F\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.19)$$

όπου με β παριστάνεται ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($0 < \beta < 1$) και με n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση. Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (αριστερός όρος της παρένθεσης) και στο οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (δεξιός όρος). Για μικρές τιμές υπέρτασης ($\eta < 10\text{mV}$) η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης, καθώς η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στη μορφή:

$$I = I_0 n F \eta / RT \quad (2.20)$$

Για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120\text{mV}$), η πυκνότητα ρεύματος είναι εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + b \log I \quad (2.21)$$

- για καθοδικές υπερτάσεις:

$$a = 2,303RT \log I_0 / anF \quad \text{και} \quad b = -2,303RT / anF \quad (2.22)$$

- για ανοδικές υπερτάσεις:

$$a = -2,303RT \log I_0 / (1-\alpha)nF \quad \text{και} \quad b = 2,303RT / (1-\alpha)nF \quad (2.23)$$

Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, επειδή η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την ανοδική αντίδραση, η συνολική διεργασία μπορεί να περιγραφεί από τον αναγωγικό

όρο της εξίσωσης του *Butler–Volmer*, η οποία επιλύεται ως προς την υπέρταση, για μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

Το φαινόμενο της υπέρτασης

Ανάλογα με το είδος της αναντιστρεπτότητας δίνεται η δυνατότητα να ταξινομηθούν οι υπερτάσεις σε τρία κύρια είδη:

1. Υπέρταση ενεργοποίησης

Το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή η συνεχής ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας ανάλογα με την ένταση του ρεύματος και ονομάζεται υπέρταση ή πόλωση ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο, λοιπόν, της υπέρτασης συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές δράσεις (κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων).

Η υπέρταση ενεργοποίησης, n_{act} , περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια.

2. Ωμική υπέρταση

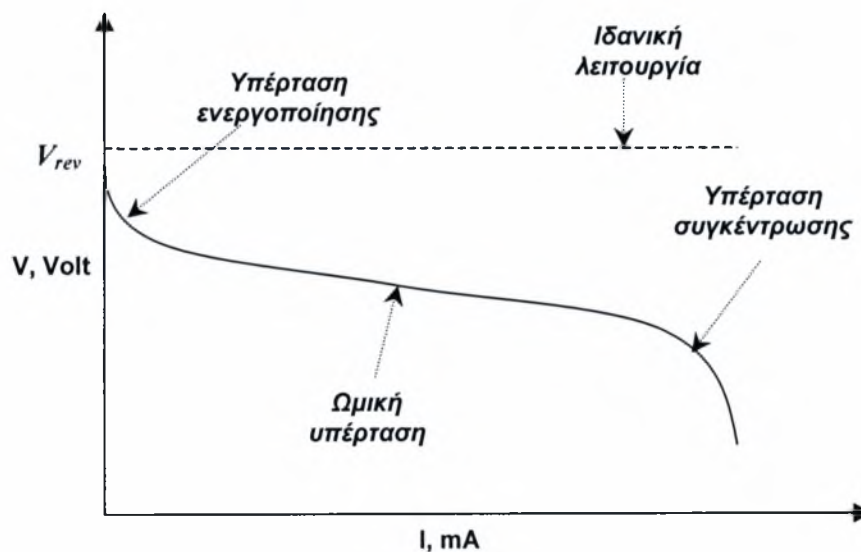
Η ωμική υπέρταση προκαλείται από την αντίσταση στην αγωγή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτροδίων και των συλλεκτών ρεύματος καθώς και από την αντίσταση επαφής μεταξύ των εξαρτημάτων των κυψελίδων. Η πτώση τάσης είναι σημαντική σε όλους τους τύπους κελιών γραμμική και ανάλογη με την πυκνότητα ρεύματος. Επειδή η ροή ιόντων στον ηλεκτρολύτη όπως και η ροή ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια υπακούουν στο νόμο του Ohm, οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν :

$$n_{Ohm} = i \cdot R_{Ohm} \quad (2.24)$$

όπου i είναι η πυκνότητα ρεύματος και R_{Ohm} η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας, που περιλαμβάνει τις ηλεκτρονιακές και τις ιοντικές αντιστάσεις. Η R_{Ohm} μπορεί να υπολογιστεί από τις μετρούμενες αντιστάσεις της κυψελίδας ως εξής :

$$R_{Ohm} = \frac{r_{anode}}{G_{anode}} + \frac{r_{electrolyte}}{G_{electrolyte}} + \frac{r_{cathode}}{G_{cathode}} \quad (2.25)$$

όπου r_{anode} , $r_{electrolyte}$, $r_{cathode}$, αναφέρονται στο πάχος της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και της καθόδου αντίστοιχα και τα G_{anode} , $G_{cathode}$, αναφέρονται στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα και $G_{electrolyte}$ στην ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Μπορεί να μετρηθεί με την τεχνική της διακοπής του ρεύματος (*current interruption technique*) και τη βοήθεια ενός παλμογράφου και είναι ανάλογη του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα.



Σχήμα 2. 8 Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελιού καυσίμου.

3. Υπέρταση συγκέντρωσης

Η υπέρταση συγκέντρωσης, η_{conc} , περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται στα φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου.

Η συνολική υπέρταση είναι το άθροισμα και των τριών υπερτάσεων, καταλήγοντας έτσι στη σχέση :

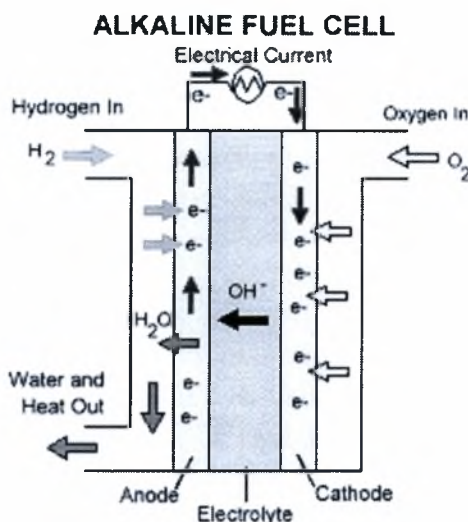
$$n = n_{Ohm} + n_{act} + n_{conc} \quad (2.26)$$

2.7 Τύποι κυψελίδων καυσίμου

Η κατηγοριοποίηση των κυψελίδων καυσίμου γίνεται βάσει του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Το είδος όμως του ηλεκτρολύτη είναι αυτό που καθορίζει και άλλα χαρακτηριστικά όπως είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, το είδος του καταλύτη και η ευαισθησία στη δηλητηρίαση. Έτσι, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό τα είδη των κυψελίδων καυσίμου διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι τα παρακάτω.

2.7.1 Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell – AFC)

Οι AFC ήταν οι πρώτες σύγχρονες κυψελίδες καυσίμου που κατασκευάστηκαν το 1960 για χρήση σε διαστημικές εφαρμογές και έτσι διαδραμάτισαν κυρίαρχο ρόλο στη σύγχρονη ιστορία της ανάπτυξης των κελιών καυσίμου. Οι αλκαλικές κυψελίδες είναι η πιο απλή μορφή κυψελίδας καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, τόσο από άποψη σχεδίασης, όσο και λειτουργίας. Χρησιμοποιούν ως καύσιμο H_2 και ως ηλεκτρολύτη διάλυμα KOH υψηλής συγκέντρωσης (85 κ.β.%) για λειτουργία σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ($\sim 250^\circ C$), ή χαμηλότερης συγκέντρωσης (30-50 κ.β.%) για λειτουργία σε θερμοκρασίες $< 120^\circ C$. Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας τους είναι θερμοκρασία $70^\circ C$ για διάλυμα KOH συγκέντρωσης 30 κ.β.%. Τα αλκαλικά κελιά καυσίμου μπορούν να λειτουργήσουν ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος με τα επίπεδα ισχύος τους, όμως, να πέφτουν στο 50% σε σχέση με την ονομαστική τους λειτουργία.

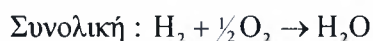
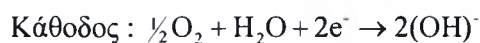
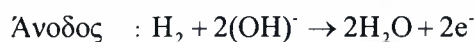


Σχήμα 2. 9 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας AFC (πηγή www.umsis.miami.edu).

Τα κύρια πλεονεκτήματα των AFC σε σχέση με τους άλλους τύπους κελιών καυσίμου είναι οι υψηλές αποδόσεις στην καύση H_2 με O_2 και η ευελιξία στη χρήση ηλεκτροκαταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι το νικέλιο στην άνοδο και η πλατίνα στην κάθοδο.

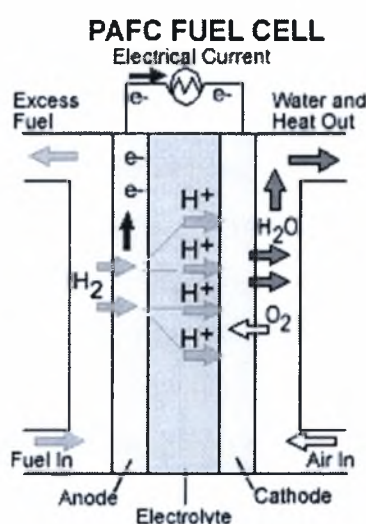
Τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους είναι ότι δεν μπορούν να λειτουργήσουν με τον αέρα ως οξειδωτικό μέσο καθώς σχηματίζεται αδιάλυτο K_2CO_3 στην κάθοδο, ότι είναι πολύ ευαίσθητα στη δηλητηρίαση από CO_2 αφού έστω και ελάχιστη συγκέντρωση του είναι ικανή να καταστρέψει τα ηλεκτρόδια. Έτσι απαιτούνται ειδικές διατάξεις απομάκρυνσης του CO_2 από τα καύσιμα τα οποία προέρχονται κυρίως από αναμόρφωση, στις οποίες τα προϊόντα περιλαμβάνεται το CO_2 . Τέλος, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του νερού που παράγεται διότι σε αντίθετη περίπτωση αυτό μένει μέσα στο διάλυμα KOH και το αραιώνει με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της συσκευής [2,3].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα AFC είναι οι ακόλουθες.



2.7.2 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου με ηλεκτρολύτη φωσφορικό οξύ (PAFC) ήταν οι πρώτες διατάξεις του είδους που διατέθηκαν στο εμπόριο και είναι σήμερα ότι πιο ώριμο έχει να επιδείξει η τεχνολογία των κελιών καυσίμου. Ο αριθμός των μονάδων που έχουν κατασκευαστεί υπερβαίνει οποιαδήποτε άλλο είδος κυψελίδων καυσίμου με την ισχύ των μονάδων που έχουν υποβληθεί σε δοκιμές ή έχουν κατασκευαστεί να ξεπερνά σε παγκόσμιο επίπεδο τα 85 MW. Η ικανότητα παραγωγής των περισσότερων εγκαταστάσεων κυμαίνεται από 50 έως 200 kW, αλλά έχουν κατασκευαστεί και μεγάλες εγκαταστάσεις από 1 έως 5 MW.



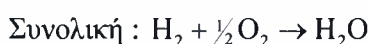
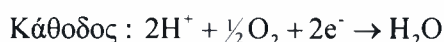
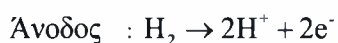
Σχήμα 2. 10 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας PAFC

(πηγή www.umsis.miami.edu).

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας και οι συγκεντρώσεις του φωσφορικού οξέως έχουν αυξηθεί για να μπορέσουν να επιτευχθούν μεγαλύτερες αποδόσεις. Έτσι θερμοκρασίες 200 °C και συγκεντρώσεις 100% κ.β. H_2PO_4 διαλύματος ηλεκτρολύτη είναι αρκετά κοινές σήμερα. Παρά το ότι η λειτουργία των PAFC γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση, η πίεση λειτουργίας τους ξεπέρασε τις 8 atm σε πειραματικές εγκαταστάσεις όπου ζητούμενο ήταν μεγάλες ποσότητες ισχύος. Ένα ζήτημα που αφορά τα PAFC είναι η επιλογή μεταξύ της λειτουργίας σε ατμοσφαιρική πίεση ή σε συνθήκες υπερπίεσης. Αν και λειτουργώντας με υπερπίεση τα PAFC επιτυγχάνουν μεγαλύτερες αποδόσεις, επικράτησε η λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση λόγω του ότι ήταν πιο οικονομική λύση τη στιγμή που προωθούνταν εμπορικά. Ένα

μειονέκτημα όμως των PAFC που λειτουργούν σε υπερπίεση είναι ότι σε τέτοιες συνθήκες παράγονται ατμοί H_2PO_4 , που στη συνέχεια μεταφέρονται σε άλλα σημεία του κελιού και διαβρώνουν τα δομικά του στοιχεία. Είναι σημαντικό το γεγονός ότι τα PAFC μπορούν να λειτουργήσουν με μικρή συγκέντρωση κατ' όγκο μονοξειδίου του άνθρακα, περίπου 1.5%, γεγονός που σημαίνει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη καυσίμων εκτός από καθαρό H_2 , ύστερα από αναμόρφωση. Ένα επιπλέον μειονέκτημα αυτών των διατάξεων είναι κυρίως το υψηλό κόστος τους, επειδή για τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται πλατίνα, τόσο για την άνοδο, όσο και για την κάθοδο και επίσης η ανάγκη αναμόρφωσης του καυσίμου πριν την τροφοδοσία και ο περιορισμός του διοχετευόμενου CO σε επίπεδα που να αποφεύγεται η δηλητηρίαση του καταλύτη [2,3].

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα PAFC είναι οι ακόλουθες:



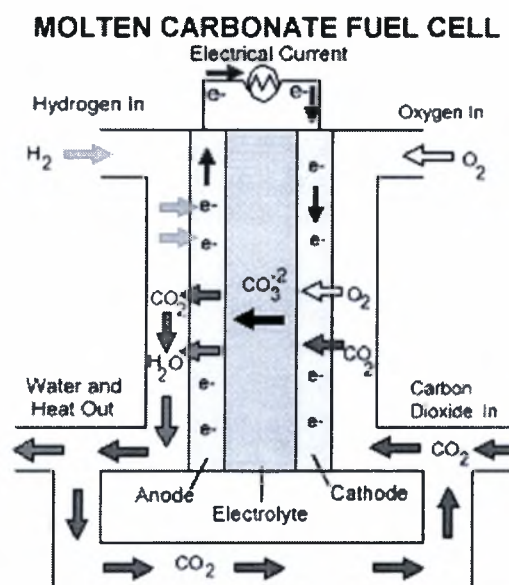
Πίνακας 2. 1 Ταξινόμηση ΗΣΚ

| Είδος Η.Σ.Κ. | Ονομασία | Ηλεκτρολύτης | Κινούμενο ιόν | Πίεση λειτουργίας (atm) | Απόδοση |
|----------------------------|----------|--|------------------------------------|-------------------------|---------|
| Αλκαλικό | AFC | υγρό KOH | OH^- | 1-10 | 50-55 |
| Φωσφορικού Οξέως | PAFC | H_3PO_4 | H^+ | 1-8 | 40-50 |
| Πολυμερικής Μεμβράνης | PEMFC | Θεϊκά πολυμερή (Nafion TM) | $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ | 1-5 | 40-50 |
| Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων | MCFC | $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ | CO_3^{2-} | 1-3 | 50-60 |
| Στερεού Οξειδίου | SOFC | $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ | O^{2-} | 1 | 45-60 |

2.7.3 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell- MCFC)

Τα προβλήματα δηλητηρίασης που προκαλούσαν το CO και το CO_2 οδήγησαν στην ανάπτυξη διατάξεων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως είναι οι

κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC). Τα MCFC λειτουργούν σε θερμοκρασία περίπου 650°C . Η υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ανθρακικού άλατος ενώ παράλληλα επιτρέπει τη χρήση μετάλλων χαμηλού κόστους για τα τμήματα του κελιού, δεν απαιτούνται δηλαδή ακριβοί καταλύτες για τις ηλεκτροχημικές διαδικασίες της οξείδωσης και της αναγωγής. Τα MCFC αναπτύχθηκαν κυρίως για εγκαταστάσεις που λειτουργούν με φυσικό αέριο για χρήση στη βιομηχανία, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για στρατιωτικούς σκοπούς. Αυτή τη στιγμή διάφορες εταιρίες σε Η.Π.Α., Ευρώπη και Ιαπωνία εντείνουν τις προσπάθειές τους για την εμπορευματοποίησή τους.

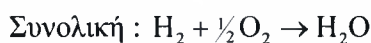
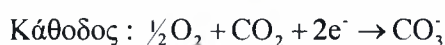
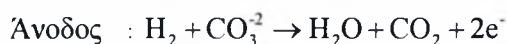


Σχήμα 2. 11 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας MCFC
(πηγή www.umsis.miami.edu).

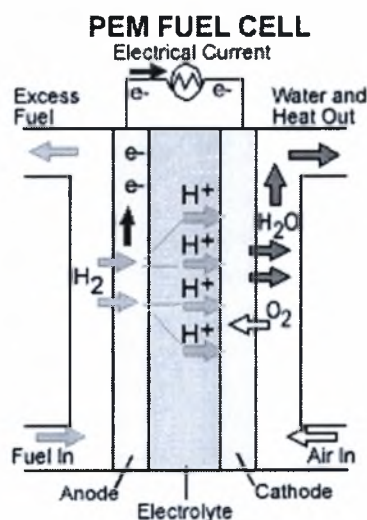
Τα MCFC διαφέρουν από πολλές απόψεις από τα PAFC λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας (650 έναντι 200°C) και τη φύση του ηλεκτρολύτη. Η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας των MCFC δίνει την ευκαιρία να επιτευχθούν υψηλότερες αποδόσεις και μεγαλύτερη ευελιξία όσο αφορά τη χρήση των διαθέσιμων καυσίμων. Τα MCFC μπορούν εύκολα να βρουν εφαρμογή σε συνδυασμένους κύκλους παραγωγής ενέργειας, όπου το κελί μπορεί να εκμεταλλευτεί τα υψηλά ποσά θερμότητας. Ακόμη ενδείκνυνται και για την αξιοποίηση βιο-καυσίμων, καθώς ο εμπλουτισμός σε CO_2 βελτιώνει τη λειτουργία της καθόδου.

Από την άλλη πλευρά, όμως, η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας θέτει αυστηρές απαιτήσεις στη αντοχή στη διάβρωση και τη διάρκεια ζωής των τμημάτων των κελιών, ιδιαίτερα στο δυσμενές περιβάλλον του ηλεκτρολύτη τηγμένων ανθρακικών αλάτων.

Ο ηλεκτρολύτης τους αποτελείται συνήθως από ένα ευτηκτικό μίγμα 68% Li_2CO_3 / 32% K_2CO_3 , που συγκρατείται πάνω σε ένα πορώδες στρώμα LiAlO_2 . Η λειτουργία τους, στους 600–700°C, περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις [2,3].



2.7.4 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cell- PEFC)

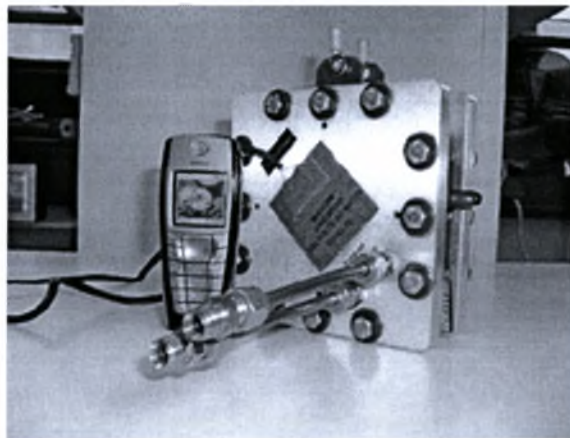


Σχήμα 2. 12 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας PEMFC

(πηγή www.umsis.miami.edu).

Οι κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEFC) είναι ικανές να παραγάγουν ισχύ υψηλής πυκνότητας, καθιστώντας τις με αυτόν τον τρόπο ελκυστικές για κινητές και φορητές εφαρμογές. Ειδικά η πιθανή εφαρμογή των PEFC στις μεταφορές και στις μετακινήσεις με αυτοκίνητα μέσα αποτελεί ένα αισιόδοξο και

πιθανό σενάριο. Τα PEFC διαφοροποιούνται από τα άλλα κελιά καυσίμου καθώς χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης μια πολυμερική μεμβράνη στερεάς φάσης. Εξαιτίας αυτού, το κελί λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι η στεγανοποίηση και η συναρμολόγηση είναι λιγότερο σύνθετα από τις υπόλοιπες κυψελίδες καυσίμου ενώ εξαλείφεται και η ανάγκη να αντιμετωπιστούν τα διαβρωτικά οξέα ή βάσεις. Τα PEFC γενικά λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (60 έως 80°C), που επιτρέπουν τη γρηγορότερη έναρξη και παύση λειτουργίας σε σχέση με τα κελιά καυσίμου υψηλότερης θερμοκρασίας. Ενώ τα PEFC είναι ιδανικά για τη λειτουργία με καθαρό υδρογόνο, έχουν αναπτυχθεί επεξεργαστές καυσίμων που θα επιτρέψουν τη χρήση συμβατικών ή μη καυσίμων όπως το φυσικό αέριο, η βενζίνη και η βιοαιθανόλη. Μια εφαρμογή των PEFC επιτρέπει την άμεση χρήση της μεθανόλης χωρίς επεξεργαστή καυσίμων και ονομάζεται κελί καυσίμου άμεσης επαφής μεθανόλης (DMFC) και αναλύεται πιο κάτω ενώ σημαντικές προσπάθειες πραγματοποιούνται στην κατεύθυνση της άμεσης τροφοδοσίας των PEM με αιθανόλη, στις οποίες λαμβάνει ενεργά μέρος και το ΕΕΣΜΕ.



Σχήμα 2. 13 Κυψελίδα PEMFC του ΕΕΣΜΕ.

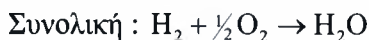
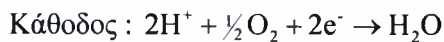
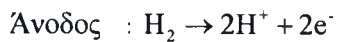
Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, λόγω της φύσης των υλικών που χρησιμοποιούνται, το PEFC λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 0°C ως 90°C, ενώ οι τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι από 60°C έως 80°C. Συγκρινόμενη με άλλες κυψελίδες καυσίμου, η τεχνολογία PEFC είναι ικανή να παράγει ρεύμα πολύ υψηλής πυκνότητας. Συγκεκριμένα ενώ οι περισσότεροι τύποι διατάξεων μπορούν να παράγουν πυκνότητα ρεύματος μέχρι περίπου 1 A/cm², τα PEFC έχουν παράγει ρεύμα πυκνότητας μέχρι 4 A/cm². Αυτό οφείλεται κυρίως στην εντυπωσιακή ιοντική

αγωγιμότητα των μεμβρανών PEFC και την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται στα στρώματα διάχυσης αερίου και τις διπολικές πλάκες (συνήθως άνθρακας ή μέταλλα). Τα PEFC χαρακτηρίζονται από την ικανότητα γρήγορης έναρξης και της γρήγορης αντίδρασης στις ανταλλαγές φορτίων. Επίσης στα PEFC δεν υπάρχει κίνδυνος φθοράς από διαβρωτικά υγρά ενώ λόγω της υψηλής πυκνότητας ισχύος είναι δυνατή η χρήση μικρότερων και ελαφρότερων συστοιχιών.

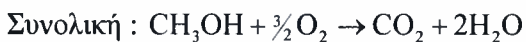
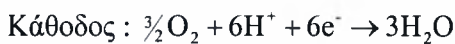
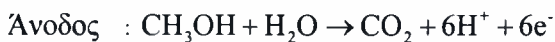
Ένα σημαντικό μειονέκτημά τους παρουσιάζεται όταν στο ρεύμα καυσίμου περιέχεται CO, επειδή ο άνθρακας καλύπτει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη λευκόχρυσου, μειώνοντας την καταλυτική του δράση και κατ' επέκταση την απόδοση όλου του συστήματος. Το φαινόμενο, όμως, είναι αντιστρέψιμο περνώντας πάνω από το ηλεκτρόδιο ένα αέριο που δεν περιέχει CO, ενώ για να ελαχιστοποιηθεί η δηλητηρίαση από το CO, οι θερμοκρασίες λειτουργίας πρέπει να είναι μεγαλύτερες από 120°C. Λόγω των επιπτώσεων που έχει στην άνοδο το CO, μόνο μερικά ppm (~10 ppm) από αυτό μπορούν να ανεχτούν σε θερμοκρασία 80°C. Έτσι σε περίπτωση χρήσης αναμορφωμένων υδρογονανθράκων χρειάζεται και σε αυτή την περίπτωση ένας μηχανισμός για να απομακρύνει το CO. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την επιλεκτική οξειδωση (PROX) που οξειδώνει επιλεκτικά το CO χρησιμοποιώντας καταλύτη από πολύτιμα μέταλλα. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας επίσης σημαίνει και λιγότερες θερμικές καταπονήσεις στα δομικά στοιχεία του κελιού σε σχέση με τα άλλα είδη κυψελίδων καυσίμου.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω τελευταία εξέλιξη στην τεχνολογία των PEFC αποτελεί η άμεση τροφοδοσία μεθανόλης προκειμένου να αποφευχθεί το στάδιο της αναμόρφωσης και ταυτόχρονα να διατηρηθεί ο υψηλός λόγος ισχύος/βάρους των PEM. Η χρήση μεθανόλης ως καύσιμο προσφέρει μια πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως την εύκολη μεταφορά, αποθήκευση και διανομή λόγω της υγρής φάσης της ενώ ταυτόχρονα είναι φτηνή, άφθονη και τα μόνα προϊόντα της καύσης της είναι CO₂ και H₂O. Τα βασικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η διάταξη αυτή είναι οι χαμηλές κινητικές στην άνοδο που επιβάλλουν τη χρήση βελτιωμένων καταλυτών, η αργή αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο και τα σημαντικά επίπεδα διαπερατότητας (crossover) της μεθανόλης στη μεμβράνη, που παρατηρούνται κι οδηγούν στην υποβάθμιση της απόδοσης [2,3].

Οι αντιδράσεις στα επιμέρους τμήματα των PEFC για τροφοδοσία με υδρογόνο έχουν ως εξής :

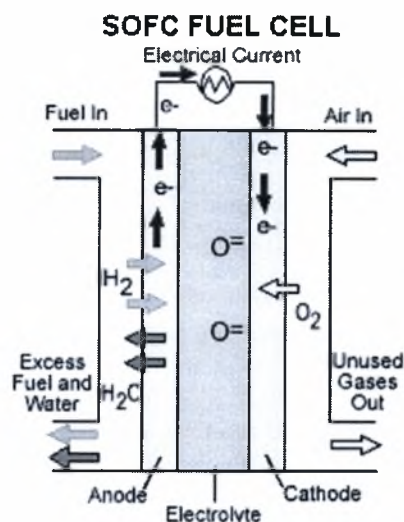


Για τροφοδοσία με μεθανόλη οι επιμέρους αντιδράσεις είναι :



2.7.5 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOFCs) έχουν ως ηλεκτρολύτη ένα στερεό, μη πορώδες μεταλλικό οξείδιο, συνήθως ύττρια σταθεροποιημένη με ζirkονία (YSZ). Το κελί λειτουργεί στους 600-1000°C όπου ο ηλεκτρολύτης άγει τα ιόντα οξυγόνου και η απουσία υγρού ηλεκτρολύτη συνεπάγεται και την απουσία προβλημάτων που αφορούν τη διάβρωση ή τη διαχείριση του ηλεκτρολύτη. Η υψηλή θερμοκρασία του SOFC, εντούτοις, δημιουργεί αυστηρές απαιτήσεις όσον αφορά τα υλικά κατασκευής του καθώς λόγω αυτού του γεγονότος το κελί δέχεται έντονες θερμικές καταπονήσεις. Η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών χαμηλού κόστους και η χαμηλού κόστους κατασκευή κεραμικών δομών είναι προς το παρόν οι βασικές προκλήσεις που αντιμετωπίζουν τα SOFC. Ακόμα αποτέλεσμα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας είναι η περιορισμένη ευελιξία στην έναρξη και λήξη λειτουργίας τους.



Σχήμα 2. 14 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας SOFC

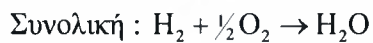
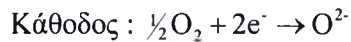
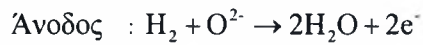
(πηγή www.umsis.miami.edu).

Η κυψελίδα αποτελείται από δύο πορώδη ηλεκτρόδια που ανάμεσά τους βρίσκεται ένας ηλεκτρολύτης, ενώ ο αέρας ρέει κατά μήκος της καθόδου. Όταν ένα μόριο οξυγόνου έρχεται σε επαφή με τη διεπαφή καθόδου/ηλεκτρολύτη, δέχεται ηλεκτρόνια από την κάθοδο. Τα ιόντα οξυγόνου διαχέονται στο υλικό του ηλεκτρολύτη και μετακινούνται προς στην άλλη πλευρά της κυψελίδας όπου έρχονται σε επαφή με την άνοδο, όπου και συναντούν το καύσιμο στη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη και αντιδρούν καταλυτικά προς παραγωγή νερού και διοξειδίου του άνθρακα και ταυτόχρονα εκπέμπουν θερμότητα και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια, τα οποία μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, που παρέχει την ηλεκτρική ενέργεια. Τα SOFC επιτρέπουν την εκμετάλλευση ενός ευρέως φάσματος καυσίμων, συμπεριλαμβανομένων και καυσίμων υδρογονανθράκων. Η σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει την επίτευξη ιδιαίτερα υψηλών αποδόσεων, την εσωτερική αναμόρφωση και τη χρήση τους σε συστήματα συμπαραγωγής συνδυάζοντάς τα με διατάξεις που αποβάλλουν μεγάλα ποσά θερμότητας. Αυτές οι ικανότητες κάνουν τα SOFC μια ελκυστική τεχνολογία για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε σταθμούς παραγωγής που η δυναμικότητά τους κυμαίνεται από 2 kW έως εκατοντάδες MW.

Για τα SOFC δύο τύποι σχεδίων ακολουθούνται: τα κυλινδρικά και τα επίπεδα. Το ενδιαφέρον για τα κυλινδρικά κελιά κύτταρα είναι μοναδικό στα SOFC καθώς όλοι οι άλλοι τύποι κελιών καυσίμων εστιάζουν αποκλειστικά στα επίπεδα

σχέδια. Στα SOFC το όφελος μιας απλής ρύθμισης σφράγισης ξεπερνά τα μειονεκτήματα της χαμηλής ογκομετρικής πυκνότητας ισχύος και της μεγάλης διαδρομής του φορτίου που είναι έμφυτα στη σωληνοειδή γεωμετρία των κελιών.

Για ηλεκτρολύτη Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 οι επιμέρους αντιδράσεις είναι οι :



2.8 Εμπορευματοποίηση

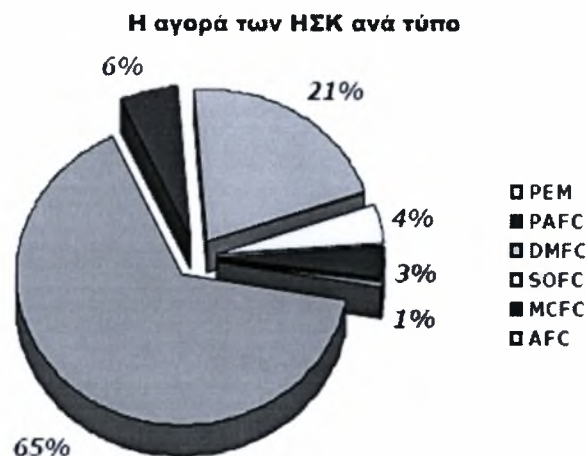
Ο αριθμός των ολοκληρωμένων συστημάτων που αναπτύχθηκαν, μονάδων ικανών για ανεξάρτητη παραγωγή ισχύος, από τη δεκαετία του '70 έως το έτος 2004 ξεπέρασαν το φράγμα των 11.000. Στο παρακάτω διάγραμμα εμφανίζεται η συνεχώς αυξανόμενη τάση της αγοράς των ΗΣΚ.



Σχήμα 2. 15 Γραφική απεικόνιση της αγοράς των ΗΣΚ από το 1990 έως το 2004

(πηγή www.fuelcelltoday.com).

Η ανάπτυξη των διάφορων τεχνολογιών εξαρτάται άμεσα από τις εφαρμογές στις οποίες εμπλέκεται και από τους περιορισμούς που εμφανίζονται σε αυτές. Το παρακάτω γράφημα παρουσιάζει τη συνολική αγορά ανά τύπο από την αρχή της δεκαετίας του '70 έως σήμερα.

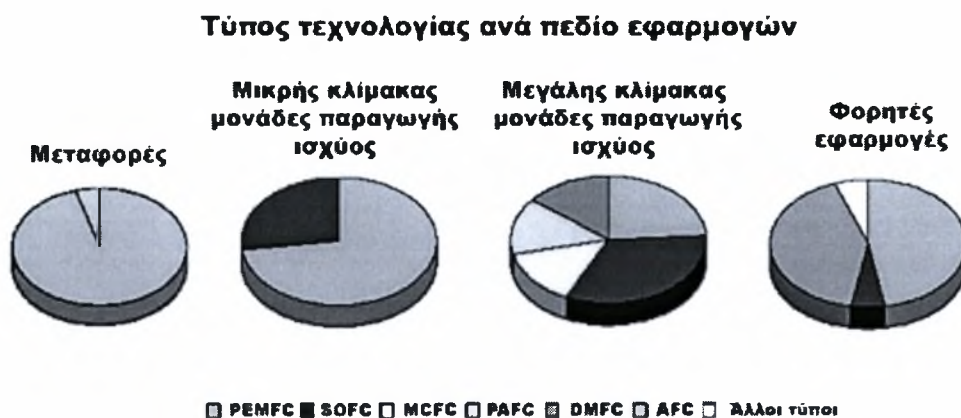


Σχήμα 2. 16 Η αγορά των ΗΣΚ ανά τύπο από την αρχή της δεκαετίας του 70 έως τώρα (πηγή www.fuelcelltoday.com).

Ο αριθμός επιχειρήσεων που εισέρχονται στην αγορά των ΗΣΚ συνεχίζει να αυξάνεται. Χωρίζοντας τις εφαρμογές των ΗΣΚ σε τέσσερις κύριους τύπους διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

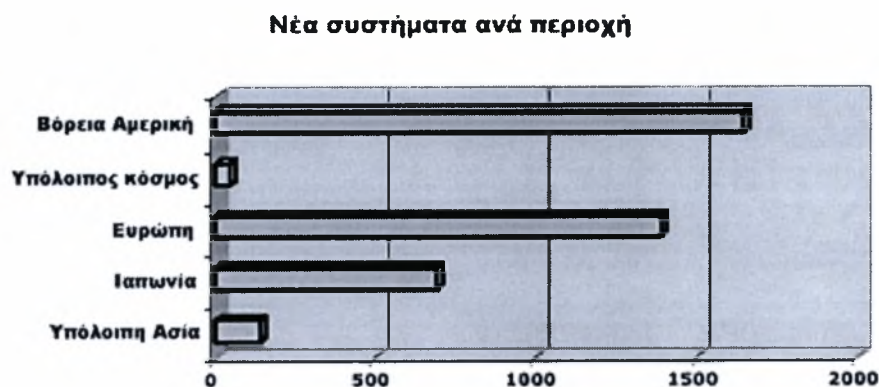
- Μεταφορές.
- Μικρής κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος.
- Μεγάλης κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος.
- Φορητές (portable) εφαρμογές.

Είναι εμφανές ότι το μεγαλύτερο μέρος του ενδιαφέροντος στον τομέα των μεταφορών και της μικρής κλίμακας μη κινητών μονάδων έχει επικεντρωθεί στη χρήση κυψελίδων τύπου PEM. Μόνο στις μεγάλης κλίμακας μονάδες υπάρχει από τις εταιρίες η ευχέρεια επιλογής διαφορετικών τύπων κυψελίδων. Στις φορητές εφαρμογές, η χρήση της τεχνολογίας DMFC συνεχίζει να αυξάνεται και η πρόσφατη απόσυρση της απαγόρευσης χρήσης της μεθανόλης στις αερομεταφορές μπορεί να αποτελέσει τον καταλύτη για την κυριαρχία της σε αυτόν τον τομέα.



Σχήμα 2. 17 Γραφική απεικόνιση των τύπων ΗΣΚ ανά πεδίο εφαρμογών
(πηγή www.fuelcelltoday.com).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν όχι μόνο οι περιοχές ανάπτυξης των ΗΣΚ τεχνολογιών αλλά και οι περιοχές των εφαρμογών τους. Για παράδειγμα υπάρχει μεγάλη αύξηση του ενδιαφέροντος για μεγάλης κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος στην Αφρική, με την Ινδία και την Κίνα να αναμένεται να αναπτυχθούν ραγδαία στα επόμενα χρόνια.



Σχήμα 2. 18 Ανάπτυξη νέων συστημάτων ανά γεωγραφική περιοχή
(πηγή www.fuelcelltoday.com).

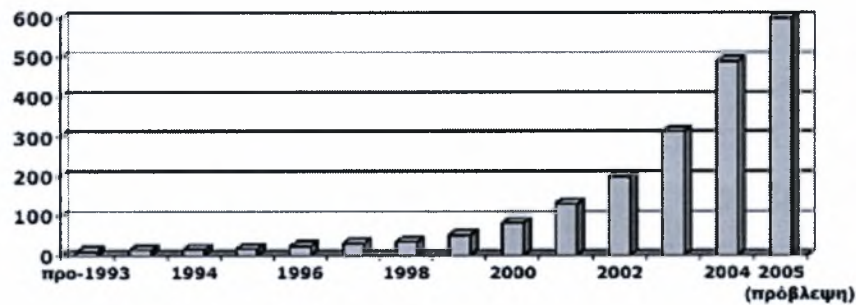
2.8.1 Μεταφορές

2.8.1.α) Επιβατικά οχήματα

Στον τομέα των επιβατικών οχημάτων παρατηρείται μια στροφή των μεγαλύτερων αυτοκινητοβιομηχανιών στην κατασκευή πρωτότυπων αυτοκινήτων που τροφοδοτούνται με ΗΣΚ φτάνοντας έτσι στο σημείο η καθεμία από αυτές να έχει

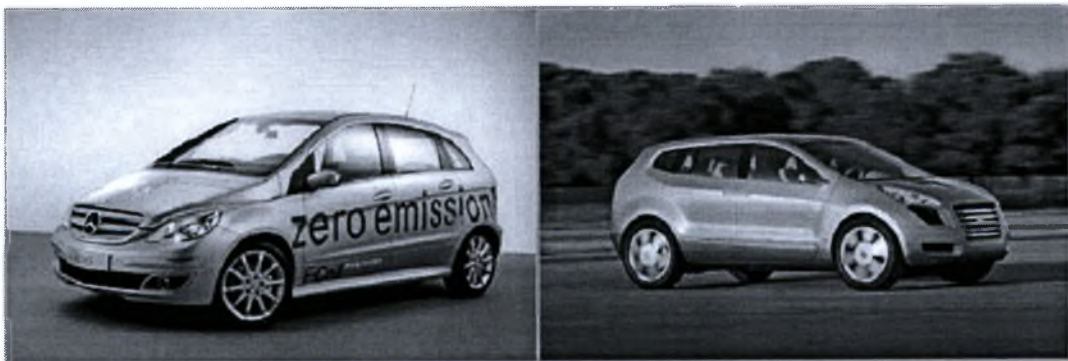
στη διάθεσή της ένα στόλο από αυτά τα οχήματα. Ενδεικτικά, η Daimler Chrysler διαθέτει 60 οχήματα, τα οποία έχουν ήδη παρουσιαστεί στο κοινό, η General Motors (GM), στοχεύει σε ένα στόλο 40 οχημάτων μέχρι το 2008, η Ford στοχεύει σε 40 οχήματα στο τέλος του 2006, η Honda στα 18 οχήματα, η VOLKSWAGEN, 15 οχήματα και η Hyundai- Kia 5 μέχρι το τέλος 2005.

Συνολική παραγωγή επιβατικών αυτοκινήτων



Σχήμα 2. 19 Η συνολική παραγωγή των επιβατικών αυτοκινήτων ανά έτος την τελευταία δεκαετία (πηγή www.fuelcelltoday.com).

Όσον αφορά τις νέες κυκλοφορίες αυτοκινήτων, τα πιο σημαντικά γεγονότα των 12 προηγούμενων μηνών, είναι η κυκλοφορία του GM *Sequel* FCV και του DaimlerChrysler B-Class *F-Cell* FCV καθώς και ένας αριθμός από κυκλοφορίες από μικρότερες εταιρίες που είτε αφορούσαν πρωτότυπα είτε οχήματα μικρής κλίμακας παραγωγής.



Σχήμα 2. 20 Το μοντέλο B-Class *F-Cell* FCV της DaimlerChrysler (αριστερά) και το *Sequel* FCV της GM (δεξιά).

Όπως ήταν σαφές, από την έναρξη της ανάπτυξης των FCVs (Fuel Cell Vehicles) είναι κυρίαρχη η χρήση συστοιχιών PEM. Ένα ζήτημα που σχετίζεται με

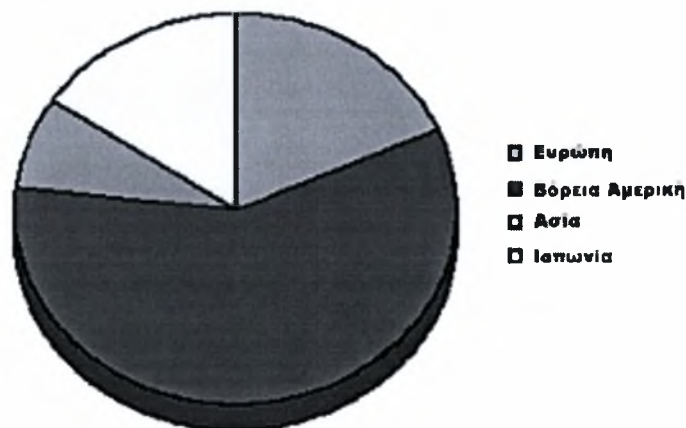
τα τροφοδοτούμενα με υδρογόνο οχήματα είναι το επίπεδο συμπίεσης της δεξαμενής αποθήκευσης. Η εταιρία Dynetek κατάφερε να επιτύχει πίεση 10,000 psi (700 bar) στις αρχές του 2005 και έχει παραδώσει ήδη έναν αριθμό μονάδες μονάδες στη Nissan για τη χρήση στο μοντέλο X-Trail. Το όφελος της χρήσης 10.000 PSI έναντι των 5.000 psi (350 bar) που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρόσφατα είναι η αύξηση της χωρητικότητας του υδρογόνου που αποθηκεύεται, η οποία μπορεί να είναι 70% μεγαλύτερη.



Σχήμα 2. 21 Το Nissan X-Trail (αριστερά) και το PSI/Michelin Hy-Light (δεξιά) είναι δύο από τα οχήματα που είναι εφοδιασμένα με δεξαμενές πίεσης 10,000psi.

Ένας άλλος τομέας που αναπτύσσεται από τον περασμένο χρόνο είναι αυτός παραγωγής υβριδικών οχημάτων στον οποίο έχουν αναμειχθεί εταιρίες όπως η Audi, η Peugeot-Citroen, η Ford και η Nissan.

Περιοχές χρήσης των οχημάτων κινούμενων με ΗΣΚ



Σχήμα 2. 22 Περιοχές χρήσης οχημάτων κινούμενων με ΗΣΚ το 2004 (πηγή www.fuelcelltoday.com).

2.8.1.β) Λεωφορεία

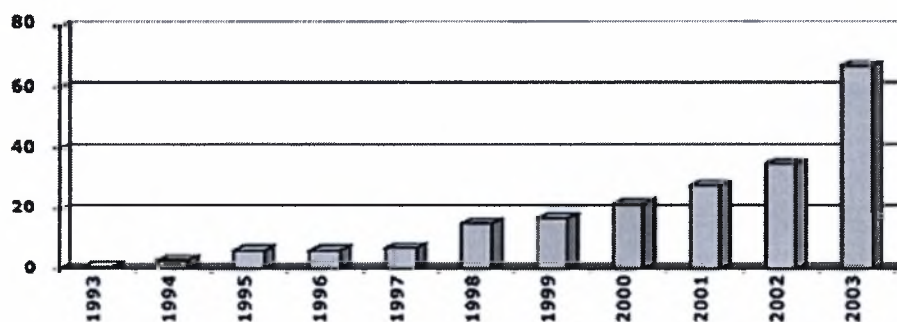


Σχήμα 2. 23 Λεωφορεία εφοδιασμένα με ΗΣΚ

Αριστερά : Το πρώτο λεωφορείο στον κόσμο εφοδιασμένο με ΗΣΚ, κατασκευασμένο από τη Ballard
Δεξιά: Ένα από τα πιο σύγχρονα λεωφορεία που εφοδιάζονται με ΗΣΚ, κατασκευασμένο από την
Evobus (πηγή www.fuelcelltoday.com)

Έχουν περάσει 12 έτη από τότε που παρουσιάστηκε το πρώτο λεωφορείο εφοδιασμένο με ΗΣΚ (FCB) από τη Ballard Power Systems στον Καναδά. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο αριθμός των FCB έχει διπλασιαστεί από 32 σε περισσότερα από 65. Αυτό οφείλεται κυρίως στα προγράμματα της Ευρωπαϊκής Ένωσης CUTE και ECTOS που έχουν φτάσει στο πιο προχωρημένο τους στάδιο που είναι η λειτουργία 30 FCVs σε 10 ευρωπαϊκές πόλεις οι παραδόσεις των οποίων ξεκίνησαν το Μάιο του 2003 στη Μαδρίτη.

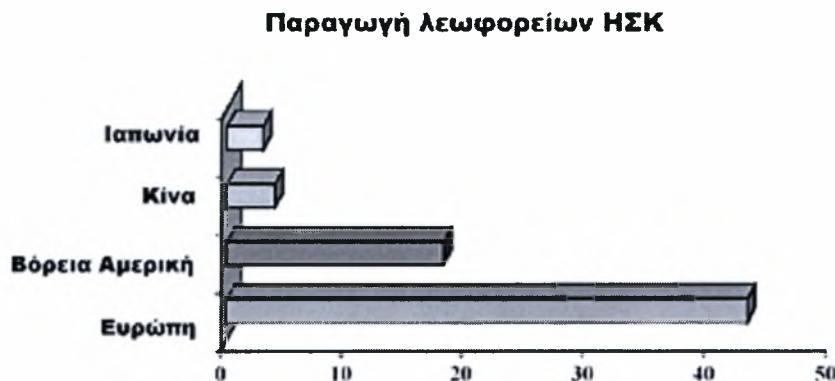
Παραγωγή Λεωφορείων



Σχήμα 2. 24 Ο συνολικός αριθμός των λεωφορείων που κατασκευάστηκαν από το 1993-2003 (πηγή www.fuelcelltoday.com).

Στη δεκαετία του '90 κατασκευάστηκε ένας μικρός αριθμός λεωφορείων που τροφοδοτούνταν από PAFCs. Εντούτοις, τα σημερινά FCBs είναι σχεδόν όλα

εφοδιασμένα με συστήματα PEMFC, των οποίων η παραγωγή ισχύος κυμαίνεται από 70kW (εάν υβριδοποιείται με μπαταρία) έως πάνω από 200kW.

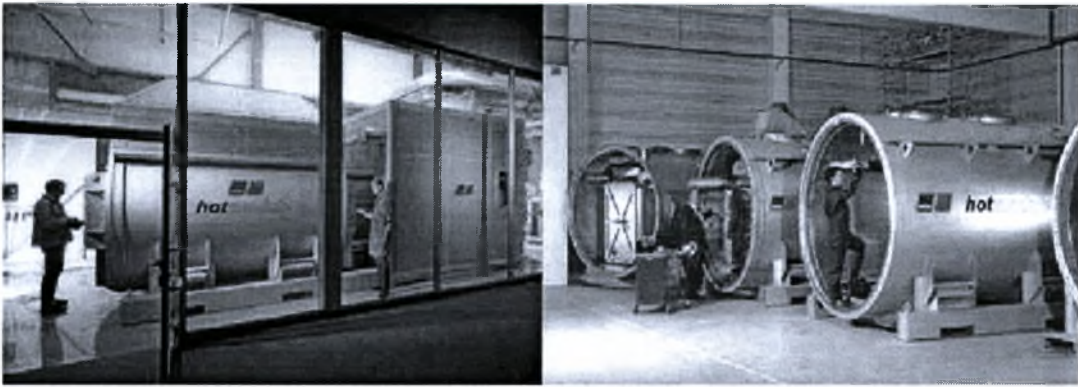


Σχήμα 2. 25 Αριθμός FCBs που κατασκευάστηκαν ανά γεωγραφική περιοχή
(πηγή www.fuelcelltoday.com).

Όπως παρουσιάζει το διάγραμμα ανωτέρω, η Ευρώπη είναι η περιοχή που ηγείται όσον αφορά τη λειτουργία των FCBs, γεγονός που σε μεγάλο μέρος οφείλεται στο πρόγραμμα CUTE. Στο μέλλον αναμένεται να διατηρήσει αυτή την ισχυρή θέση, κυρίως εξαιτίας του αυξανόμενου ενδιαφέροντος από πολλές ευρωπαϊκές πόλεις.

2.8.2 Μεγάλης κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος

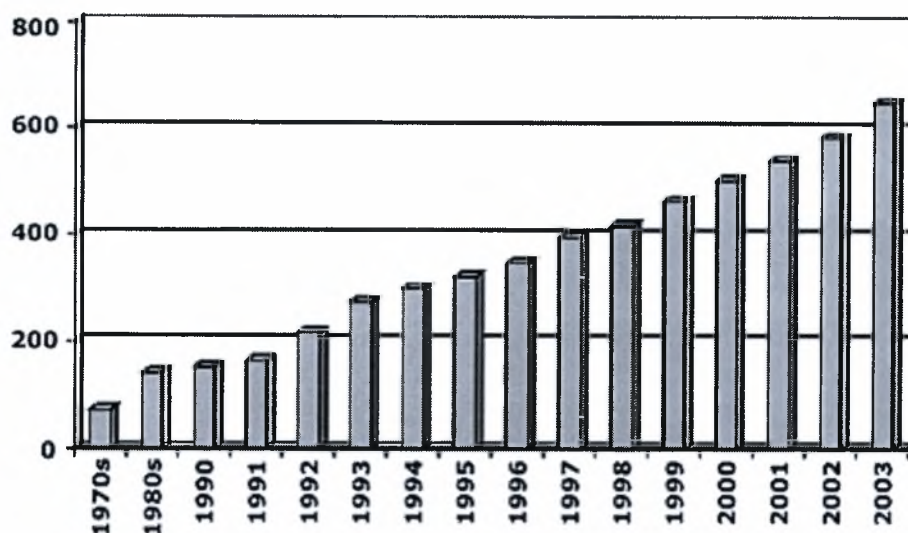
Οι σταθερές μονάδες παραγωγής ισχύος αποτελούν την πιο δοκιμασμένη εφαρμογή των ΗΣΚ και έχουν προσελκύσει μεγάλο μέρος του ενδιαφέροντος και των επενδύσεων τα τελευταία τριάντα χρόνια. Στην πορεία της εξέλιξής τους έχουν γίνει αλλαγές όσον αφορά τη χρήση των τύπων των κυψελίδων που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 2. 26 Δοκιμές σε εγκαταστάσεις τεχνολογίας MCFC από την MTU HotModules
(πηγή www.fuelcelltoday.com).

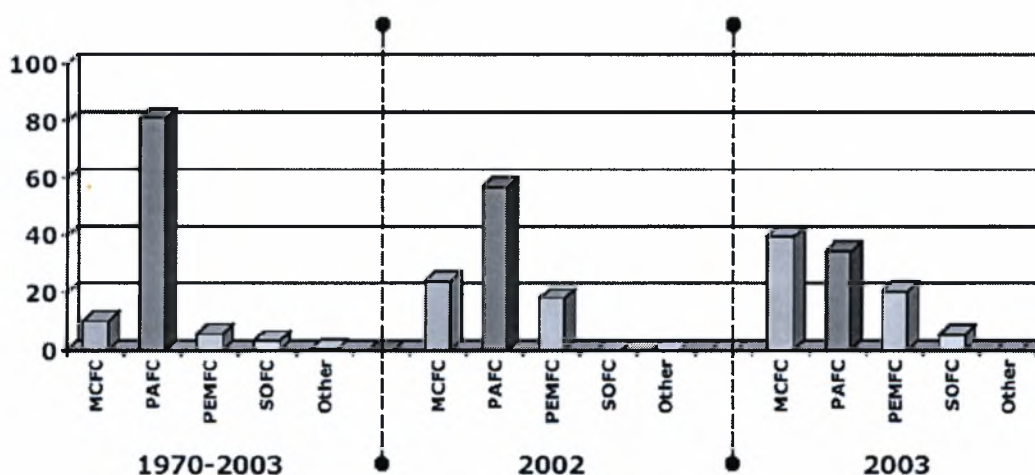
Μέχρι τώρα υπολογίζεται ότι έχουν κατασκευαστεί και λειτουργούν περίπου 650 συστήματα. Ο αριθμός αυτός περιλαμβάνει όλες τις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος πάνω από 10 kW αν και ο μέσος όρος ισχύος των μονάδων αυτών είναι περίπου 200 kW, γεγονός που φανερώνει ότι το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στα μεγαλύτερα συστήματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι μικρότερες μονάδες τύπου MCFC έχουν ισχύ 250 kW ενώ ο μεγαλύτερος σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που έχει κατασκευαστεί ήταν τύπου PAFC, απέδιδε ισχύ 11 MW και κατασκευάστηκε από τις Toshiba και UTC Fuel Cells.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ο αριθμός των σταθμών που λειτούργησαν σε κάθε έτος. Παρατηρείται ότι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας έχουν τη μεγαλύτερη ιστορία ανάμεσα στις εφαρμογές των ΗΣΚ, με τους πρώτους από αυτούς να λειτουργούν τη δεκαετία του '70 και ότι η ανάπτυξή τους είναι σταθερή τα τελευταία χρόνια.



Σχήμα 2. 27 Αθροιστικό διάγραμμα των σταθμών παραγωγής ισχύος μεγάλης κλίμακας σε κάθε έτος (πηγή www.fuelcelltoday.com).

Το ενδιαφέρον σε αυτόν τον τομέα μονοπωλούσαν για τριάντα χρόνια τα κελιά PAFC. Σήμερα όμως αυτά έχουν αρχίσει να δίνουν τη θέση τους στα κελιά τύπου PEMFC, MCFC και SOFC. Αυτή η τάση αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα όπου είναι εμφανής η ανάπτυξη των άλλων τύπων έναντι των PAFCs.



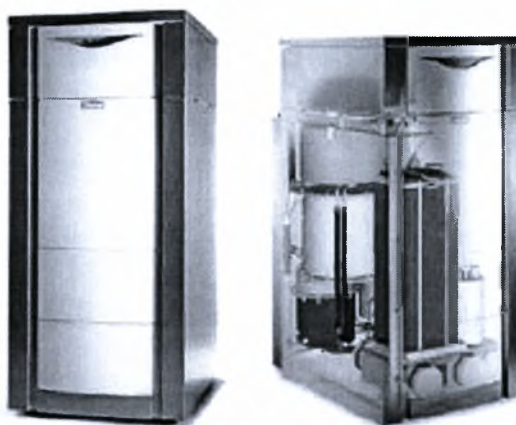
Σχήμα 2. 28 Ποσοστά χρήσης των διάφορων τύπων ΗΣΚ.

Οι περιοχές που λειτουργούν αυτές οι μονάδες είναι κυρίως η Ιαπωνία, η Βόρεια Αμερική και η Ευρώπη ενώ οι εγκαταστάσεις στον υπόλοιπο κόσμο είναι ελάχιστες. Στην Ευρώπη πρωτοπόρος στον τομέα αυτό είναι η Γερμανία, στην οποία βρίσκονται περίπου το 60 % των σταθμών, ποσοστό που είναι τρεις φορές

μεγαλύτερο από αυτό της Ιταλίας που έρχεται δεύτερη. Στις αρχές της δεκαετίας του '90 οι Σκανδιναβικές χώρες έδειξαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αλλά ύστερα αυτό εξασθένησε.

2.8.3 Μικρής κλίμακας μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος

Τα τελευταία χρόνια έχουν εγκατασταθεί εκατοντάδες σταθμοί παραγωγής ενέργειας μικρής κλίμακας και όλο και περισσότερες εταιρίες εμπλέκονται σε αυτή την εφαρμογή των ΗΣΚ. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν περίπου 80 εταιρίες που συμμετέχουν ενεργά στην ανάπτυξη ολοκληρωμένων τέτοιων συστημάτων σε παγκόσμιο επίπεδο.



Σχήμα 2. 29 Μικρής κλίμακας μονάδα παραγωγής ισχύος τροφοδοτούμενη με φυσικό αέριο ως καύσιμο, κατασκευασμένη από την Vaillant σε συνεργασία με την Plug power και προορίζεται για την εγχώρια ευρωπαϊκή αγορά (πηγή www.fuelcelltoday.com).

Υπολογίζεται ότι έχουν κατασκευαστεί περίπου 1900 τέτοιοι σταθμοί στους οποίους περιλαμβάνονται τα συστήματα που εγκαθίστανται σε κατοικίες και γενικά μονάδες που η ισχύ τους είναι από 0,5 έως 10 kW αλλά και συστήματα που λειτουργούν ως εφεδρικά σε άλλες εφαρμογές.



Σχήμα 2. 30 Συνολική παραγωγή μικρής κλίμακας μ ονάδα παραγωγής ισχύος από το 1997 έως το 2003 (πηγή fuelcelltoday.com).

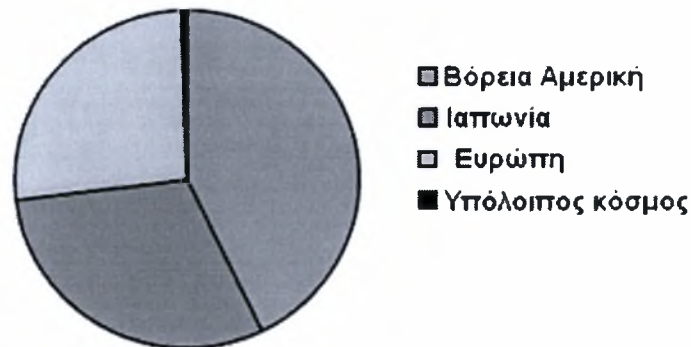
Αν και αυτά τα συστήματα αποτελούν την πιο υποσχόμενη, από πλευράς εμπορευματοποίησης, εφαρμογή των ΗΣΚ, οι εταιρίες αναγνωρίζουν ότι δεν είναι είναι εμπορικά βιώσιμα σήμερα. Αυτό συμβαίνει γιατί αφενός έχουν πολύ υψηλό κόστος και αφετέρου η διάρκεια ζωής τους είναι πολύ μικρή. Είναι χαρακτηριστικό ότι λίγες εταιρίες έχουν καταφέρει να κατασκευάσουν συστήματα που η διάρκεια ζωής τους ξεπερνά τις 10.000 ώρες λειτουργίας τη στιγμή που για να κρίνεται συμφέρουσα η τοποθέτησή τους η διάρκεια ζωής τους θα πρέπει να ξεπερνά τις 40.000 ώρες.

Η χρήση τους ως εφεδρικά συστήματα παραγωγής ενέργειας είναι πολύ ενδιαφέρουσα λόγω του ότι απαιτείται μία αξιόπιστη πηγή ενέργειας από πελάτες όπως είναι οι τράπεζες και οι εταιρίες τηλεπικοινωνιών στις οποίες μία πιθανή διακοπή ρεύματος έχει υπολογιστεί ότι μπορεί να στοιχίσει και παραπάνω από 6 εκατ.€/ώρα. Σε τέτοιες περιπτώσεις βέβαια η μικρή διάρκεια ζωής δεν αποτελεί πρόβλημα, εξαιτίας της μη συνεχούς λειτουργίας.

Πριν από δύο περίπου χρόνια το 80% των συστημάτων αυτών κατασκευάζονταν και εγκαθίσταντο στις ΗΠΑ ενώ σήμερα η Ιαπωνία και η Ευρώπη έχουν κλείσει την ψαλίδα. Το αυξανόμενο ποσοστό των συστημάτων που εγκαθίστανται στην Ευρώπη οφείλεται κυρίως στις προσπάθειες της ελβετικής Sulzer Hexis και της γερμανικής Vaillant. Στην Ιαπωνία εταιρίες όπως οι IHI, Nippon Oil, Osaka Gas, και Sanyo αποτελούν τους μεγαλύτερους κατασκευαστές σταθμών

παραγωγής ενέργειας μικρής κλίμακας και στοχεύουν να προωθήσουν στην αγορά το τρέχον έτος μονάδες 1 kW στην τιμή των 4000 € περίπου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Ευρωπαϊκές και οι Ιαπωνικές εταιρίες που ασχολούνται με αυτές τις εφαρμογές είναι εταιρίες με ιστορία στο χώρο των συμβατικών πηγών ενέργειας ενώ αυτές από τις ΗΠΑ είναι νέες εταιρίες που προσανατολίζονται αποκλειστικά στις κυψελίδες καυσίμου.

Μικρής κλίμακας μη-κινητές μονάδες



Σχήμα 2. 31 Χρήση των μικρής κλίμακας μονάδων παραγωγής ισχύος ανά γεωγραφική θέση (πηγή fuelcelltoday.com).

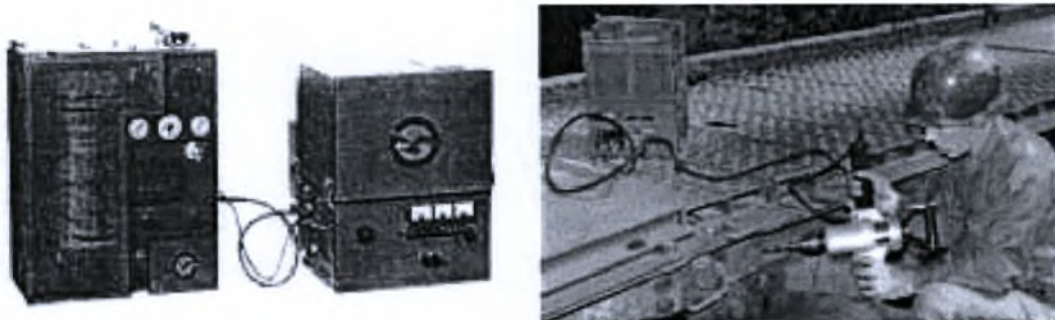


Σχήμα 2. 32 Το εστιατόριο McDonalds στη North Babylon (NY) τροφοδοτείται με ρεύμα σε ορισμένα τμήματα με ΗΣΚ.

Έως τώρα ο τύπος των ΗΣΚ που χρησιμοποιείται είναι το PEMFC αλλά τα τελευταία δύο χρόνια αρχίζουν να εμπλέκονται σε αυτές τις εφαρμογές τα SOFCs, με το ποσοστό τους, στο σύνολο των μονάδων που κατασκευάζονται, να ξεπερνά το 20%. Παρόλα αυτά μόνο οι 7 από τους 80 περίπου κατασκευαστές ασχολούνται με αυτή την τεχνολογία.

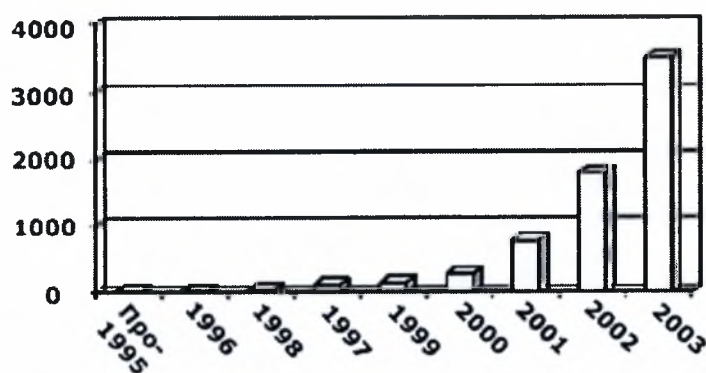
2.8.4 Φορητές εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε φορητές εφαρμογές τη δεκαετία του '60 με κύριο υποστηρικτή της προσπάθειας αυτής το στρατό των ΗΠΑ. Από τότε ως τη δεκαετία του '90 δεν υπήρξε μεγάλη πρόοδος στον τομέα αυτό.



Σχήμα 2. 33 Φορητά Αλκαλικά Κελιά Καυσίμου από τη δεκαετία του '60 Αριστερά : Συσσκευή της Pratt & Whitney ισχύος 500 W. Δεξιά: Συσσκευή ισχύος 300 W που τροφοδοτεί δρόπανο χειρός.

(πηγή www.fuelcelltoday.com).



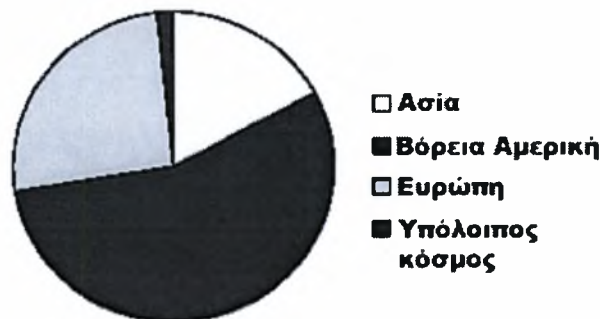
Σχήμα 2. 34 Συνολικός αριθμός φορητών συσκευών που έχουν κατασκευαστεί

(πηγή www.fuelcelltoday.com).

Από τα μέσα της δεκαετίας του '90 υπολογίζεται ότι κατασκευάστηκαν 3.500 ολοκληρωμένα συστήματα. Στον αριθμό αυτό περιλαμβάνονται συσκευές με ηλεκτρική ισχύ από λιγότερο από 1 W έως 1,5 kW.

Η μεγάλη πρόοδος των τελευταίων χρόνων στον τομέα αυτό φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Μέρος της προόδου αυτής οφείλεται στον συνεχώς αυξανόμενο αριθμό των εταιριών που εμπλέκονται με τέτοιες εφαρμογές. Είναι χαρακτηριστικό ότι αυτή τη στιγμή οι εταιρίες που ασχολούνται με τις φορητές εφαρμογές των ΗΣΚ είναι περισσότερες από οποιασδήποτε άλλης εφαρμογής. Ορισμένες από αυτές είναι η Ball Aerospace, που παράγει συστήματα ισχύος 50 και 100 W και αναπτύσσει συστήματα μικρότερης ισχύος, η Ballard Power Systems, η οποία αποκάλυψε το 2002 ότι είχε κατασκευάσει 600 μονάδες 1,2 kW και η Smart Fuel Cell καθώς και η Yuasa που παράγουν DMFC συστήματα με ισχύ λιγότερη από 100 W.

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει τη δραστηριότητα σε διάφορες περιοχές, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η υπεροχή της Βορείου Αμερικής και συγκεκριμένα των ΗΠΑ.



Σχήμα 2. 35 Περιοχές ανάπτυξης φορητών εφαρμογών των ΗΣΚ
(πηγή www.fuelcelltoday.com).

Οι πολλές φορητές συσκευές που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου τύπου PEMFC. Ωστόσο οι κυψελίδες DMFC προσελκύουν όλο και πιο πολύ το ενδιαφέρον των κατασκευαστών και φαίνεται από το μερίδιο της αγοράς τους που αυξήθηκε αισθητά τον τελευταίο χρόνο.

Οι φορητές εφαρμογές των ΗΣΚ πρόκειται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές σε τεχνολογίες αιχμής. Έτσι σε στρατιωτικές εφαρμογές οι κυψελίδες καυσίμου πρόκειται να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες και τις φορητές ηλεκτρικές γεννήτριες. Το υψηλό κόστος των μονάδων αυτών αντισταθμίζεται από τα

οφέλη που προσφέρουν στις στρατιωτικές επιχειρήσεις, όπως είναι η υψηλή πυκνότητα ισχύος, το μικρό βάρος, η ευκολία επαναφόρτισης και το σημαντικότερο από όλα η απουσία θορύβου και θερμικού ίχνους.

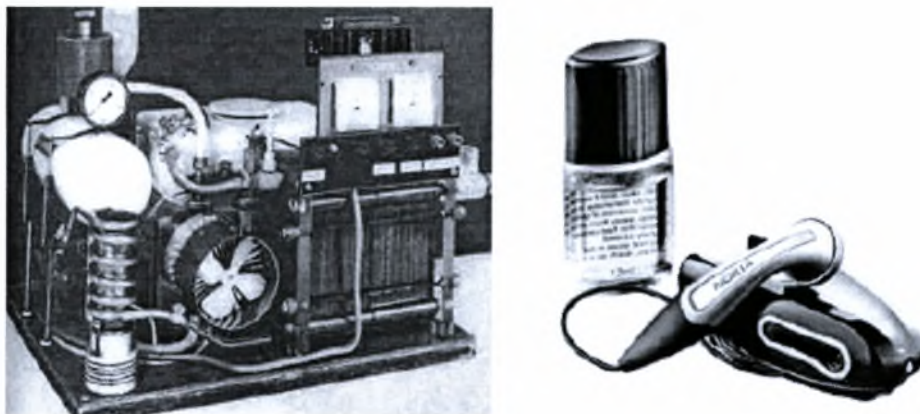
Όσον αφορά τις φορητές γεννήτριες κυψελίδων καυσίμου ισχύος 1 kW και πάνω, η προώθησή τους στην αγορά θα είναι πολύ δύσκολη καθώς τα μοντέλα που κυκλοφορούν σήμερα και βασίζονται σε μικρές μηχανές εσωτερικής καύσης είναι φθηνά, μικρά σε διαστάσεις και έχουν οικονομική λειτουργία. Οι φορητές γεννήτριες κυψελίδων καυσίμου δεν μπορούν τις ανταγωνιστούν παρά μόνο σε ειδικές περιπτώσεις που απαιτείται σιωπηλή λειτουργία χωρίς της παραγωγή καυσαερίων.



Σχήμα 2. 36 Φορητές γεννήτριες ισχύος 1 kW. Αριστερά: Συμβατικό μοντέλο της Honda αξίας 640 €
Δεξιά: Μοντέλο με ΗΣΚ της Ballard/Coleman Powermate αξίας 4.800 €
(πηγή www.fuelcelltoday.com).

Οι επαναφορτιστές μπαταριών ή οι εξωτερικές πηγές ενέργειας σε ηλεκτρονικές συσκευές αποτελούν άλλη μια πιθανή αγορά στην οποία μάλιστα η τεχνολογία είναι φθηνή και ήδη διαθέσιμη.

Οι φορητές εφαρμογές που προορίζονται για ευρεία χρήση είναι πολύ πιθανό να αποφέρουν πωλήσεις εκατομμυρίων μονάδων το χρόνο. Οι κυψελίδες καυσίμου θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες λιθίου (Li-ion), οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα στα κινητά τηλέφωνα και στους φορητούς υπολογιστές. Για τις συσκευές αυτές οι απαιτήσεις σε ισχύ είναι μικρές, γενικά μικρότερες από 50 W. Η εμπλοκή των μεγαλύτερων κατασκευαστών μπαταριών Li-ion, όπως είναι οι Casio, Hitachi, Motorola, NEC, Samsung, Sony, Toshiba και Yuasa, αποδεικνύει τις δυνατότητες αυτής της νέας αγοράς.



Σχήμα 2. 37 Το τροφοδοτούμενο με μεθανόλη ακουστικό της Nokia διαφέρει πολύ από το σχεδιασμό του συστήματος μεθανόλης του Varta το 1967 (πηγή www.fuelcelltoday.com).

2.9 Τεχνικά και Οικονομικά Εμπόδια για την Εμπορευματοποίηση

Τα τελευταία 10 χρόνια υπάρχει μια μεγαλύτερη κινητοποίηση από διάφορες κατευθύνσεις για την ανάπτυξη των ΗΣΚ. Αρκετές βελτιώσεις έχουν γίνει με τη μείωση του μεγέθους αλλά και του κόστους των ΗΣΚ. Παρόλα αυτά, το κόστος παραμένει αρκετά υψηλό και τα έχει καταστήσει οικονομικά μη-ανεκτά από την πλειονότητα των καταναλωτών. Ακόμη, ελάχιστα προϊόντα είναι διαθέσιμα με πλήρη εγγύηση και αρχεία δεδομένων σχετικά με την μακροπρόθεσμη λειτουργία τους ή με πιθανές αστοχίες έτσι ώστε να υπάρχει μια αξιοπιστία λειτουργίας. Επίσης απαιτείται επιπλέον μείωση του κόστους μέσω αναπτυξιακών τεχνολογικών προγραμμάτων, όπως η Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) και η FreedomCAR, για να εξασφαλιστεί η εμπορευματική βιωσιμότητα της αγοράς των ΗΣΚ. Εν τέλει, η μαζική τους παραγωγή θα μειώσει περαιτέρω το κόστος κατασκευής.

Η απόδειξη της απόδοσης και της αξιοπιστίας των συστημάτων κυψελίδων καυσίμου είναι αναγκαία προϋπόθεση για όλες τις εφαρμογές. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τα κυριότερα εμπόδια για την εμπορευματοποίηση των ΗΣΚ σύμφωνα με κάθε εφαρμογή.

Πίνακας 2. 2 Επίπεδο εμποδίων και δυσκολιών στην εμπορευματοποίηση των ΗΣΚ.

| <i>Εφαρμογή</i> | <i>Εμπόδια</i> | <i>Δυσκολία</i> |
|---|-----------------------------|------------------------|
| <i>Μεταφορές</i> | <i>Κόστος</i> | <i>Υψηλή</i> |
| | <i>Διάρκεια ζωής</i> | <i>Υψηλή</i> |
| | <i>Υποδομή καυσίμων</i> | <i>Υψηλή</i> |
| | <i>Αποθήκευση υδρογόνου</i> | <i>Υψηλή</i> |
| <i>Μη-κινητές Μονάδες Παραγωγής Ισχύος</i> | <i>Κόστος</i> | <i>Υψηλή</i> |
| | <i>Διάρκεια ζωής</i> | <i>Υψηλή-Μέση</i> |
| | <i>Υποδομή καυσίμων</i> | <i>Χαμηλή</i> |
| | <i>Αποθήκευση καυσίμων</i> | <i>Μέση</i> |
| <i>Κινητές μονάδες</i> | <i>Κόστος</i> | <i>Μέση</i> |
| | <i>Διάρκεια ζωής</i> | <i>Μέση</i> |
| | <i>Σμίκρυνση συστήματος</i> | <i>Υψηλή</i> |
| | <i>Καύσιμα</i> | <i>Μέση</i> |

Στις μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος, ειδικότερα, μια μεγάλη διάρκεια ζωής του συστήματος -20 χρόνια ή και περισσότερο- είναι το κλειδί για την εμπορευματική βιωσιμότητά τους. Τα συστατικά στοιχεία, όπως οι συστοιχίες, πρέπει να αντικαθίστανται στη διάρκεια 5-10 χρόνων, να είναι διαθέσιμα σε χαμηλά κόστη και να είναι συμβατά με τα προγενέστερες γενεές. Οι δοκιμές σε αντοχή στο χρόνο ορισμένων συστημάτων ΗΣΚ εμφανίζονται πολύ υποσχόμενες, όμως χρειάζεται σημαντική μείωση κόστους (μέσω φθηνότερων υλικών και τεχνικών).

Όσον αφορά τις εφαρμογές στις μεταφορές, θα πρέπει να γίνουν μεγάλες επενδύσεις στην υποδομή, περιλαμβάνοντας την ανάπτυξη μεγάλης κλίμακας παραγωγής καυσίμου υδρογόνου, διανομή και συστήματα αποθήκευσης.

Τα κινητά συστήματα απαιτούν χαρακτηριστικά λειτουργίας που δεν απαιτούνται από μεγάλα συστήματα παραγωγής ισχύος όπως σμίκρυνση, αντίσταση στις δονήσεις και τις κρούσεις και παθητική λειτουργία [47].

Κεφάλαιο 3ο

Κυψελίδες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων-SOFC

| | |
|--|-----|
| 3.1 Εισαγωγή | 68 |
| 3.2 Ιστορική αναδρομή των SOFCs..... | 69 |
| 3.3 Γενικά | 70 |
| 3.4 Γεωμετρία | 73 |
| 3.4.1 Επίπεδη γεωμετρία (planar geometry)..... | 74 |
| 3.4.2 Κυλινδρική γεωμετρία (tubular geometry) | 76 |
| 3.5 Ανατομία- Ταξινόμηση των υλικών..... | 78 |
| 3.5.1α Υλικά ηλεκτρολύτη | 78 |
| 3.5.1β Υλικά ανόδου | 84 |
| 3.5.1γ Υλικά καθόδων..... | 88 |
| 3.5.1δ Σχεδιασμός διασύνδεσης (interconnect design) | 93 |
| 3.5.1ε Σχεδιασμός στεγανοποιητών- σφραγισμάτων (seal design) | 96 |
| 3.6 Καύσιμα για Κυψελίδες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων..... | 97 |
| 3.6.1 Υδρογόνο | 97 |
| 3.6.2 Φυσικό αέριο | 98 |
| 3.6.3 Μεθανόλη..... | 99 |
| 3.6.4 Αιθανόλη..... | 100 |
| 3.6.5 Βενζίνη..... | 100 |
| 3.7 Η επιλογή της αιθανόλης..... | 101 |

3.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στα κελιά καυσίμου τύπου SOFC, τα οποία αποτελούν αντικείμενο μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αρχικά, δίνονται κάποιες γενικές πληροφορίες για τις κυψελίδες στερεών οξειδίων, για την ιστορική εξέλιξή τους, τα είδη και την ανατομία τους. Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται μια ανάλυση της φυσιολογίας του κελιού, εμβαθύνοντας στα υλικά των συστατικών του στοιχείων. Το τελευταίο μέρος του κεφαλαίου είναι αφιερωμένο στα

υποψήφια καύσιμα για την τροφοδοσία των κελιών στερεών οξειδίων και επικεντρώνεται στην επιλογή της αιθανόλης ως καυσίμου.

3.2 Ιστορική αναδρομή των SOFCs

Οι κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOFC) όπως και αυτές των τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι συσκευές υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Η τεχνολογία ανάπτυξης και των δυο κυψελίδων φαίνεται πως είχε κοινή αφετηρία και ακολούθησε κοινή πορεία μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 50.

Ο Ελβετός επιστήμονας Emil Baur και ο συνεργάτης του H. Preis πραγματοποίησαν πειράματα με ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων στα τέλη της δεκαετίας του 30, χρησιμοποιώντας υλικά όπως Ζιρκόνιο (*zirconium*), Ύτριο (*yttrium*), Δημήτριο (*cerium*), Λανθάνιο (*lanthanum*), και Βολφράμιο (*tungsten*). Οι σχεδιασμοί τους δεν ήταν τόσο ηλεκτρικά αγωγάμοι όσο ήλπιζαν και, όπως ανέφεραν, παρατήρησαν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρολυτών και διάφορα αέρια, όπως μονοξείδιο του άνθρακα.

Στη δεκαετία του 40, ο O. K. Davtjan από τη Ρωσία πρόσθεσε σκόνη μοναζίτη (*monazite*) σε ένα μείγμα από *sodium carbonate*, *tungsten trioxide*, και *soda glass* προκειμένου να αυξήσει την αγωγιμότητα και την μηχανική αντοχή. Παρόλα αυτά και στους σχεδιασμούς του Davtjan παρατηρήθηκαν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις όπως και μικρή διάρκεια ζωής.

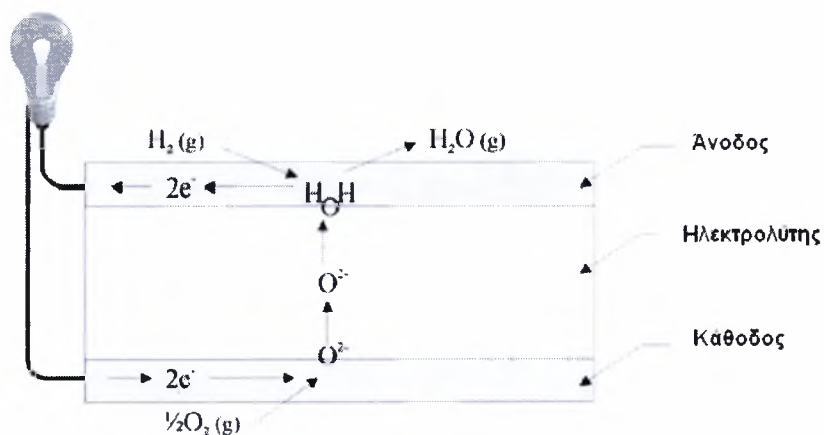
Στα τέλη της δεκαετίας του 50, η έρευνα γύρω από την τεχνολογία στερεών οξειδίων άρχισε να γίνεται εντονότερη από τεχνολογικά ιδρύματα και εταιρίες όπως το Central Technical Institute στη Χάγη, η Consolidation Coal Company, στη Pennsylvania, και η General Electric, στη Schenectady, της Νέας Υόρκης. Το 1959 οι συζητήσεις γύρω από τις κυψελίδες καυσίμου υπέδειξαν τα προβλήματα με τους στερεούς ηλεκτρολύτες περιλάμβαναν σχετικά υψηλή εσωτερική ηλεκτρική αντίσταση, προβλήματα σχετικά από την τήξη και την αγωγιμότητά τους. Πολλοί ερευνητές άρχισαν να πιστεύουν ότι οι κυψελίδες τηγμένων ανθρακικών αλάτων είχαν περισσότερα να υποσχεθούν βραχυπρόθεσμα.

Εντούτοις, δεν εγκατέλειψαν όλοι την τεχνολογία των στερεών οξειδίων. Η προοπτική μιας κυψελίδας υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας που θα μπορούσε να είναι «ανεκτική» στο μονοξείδιο του άνθρακα και θα χρησιμοποιούσε ένα σταθερό στερεό ηλεκτρολύτη συνέχιζε να προσελκύει το ενδιαφέρον. Ερευνητές στη Westinghouse, για παράδειγμα, διεξήγαγαν πειράματα με μια κυψελίδα

χρησιμοποιώντας οξείδια της ζirkόνιας (*zirconium oxide*) και οξείδια του ασβεστίου (*calcium oxide*) το 1962. Αργότερα, τα ενεργειακά προβλήματα σε συνδυασμό με τη πρόοδο στην επιστήμη των υλικών έδωσαν νέα πνοή στην προσπάθεια ανάπτυξης της τεχνολογίας των SOFCs. Μια πρόσφατη έκθεση ανέφερε ότι πάνω από 40 εταιρίες ασχολούνται με αυτού του είδους τις κυψελίδες [<http://americanhistory.si.edu>].

3.3 Γενικά

Τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι συστήματα μετατροπής χημικής ενέργειας που παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα απ' ευθείας με την ηλεκτροχημική αντίδραση ενός καυσίμου με ένα οξειδωτικό. Ένα SOFC αποτελείται από μια δομή διασύνδεσης (*interconnect structure*) και από δύο ηλεκτρόδια κεραμικού υλικού, την άνοδο και την κάθοδο, χωρισμένα από ένα ηλεκτρολύτη κεραμικού μείγματος (συνχνά η δομή αυτή αναφέρεται ως PEN – Positive electrode/electrolyte/Negative electrode). Τα SOFCs λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ατμοσφαιρικές ή υψηλότερες πιέσεις. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο υδρογόνο, CO, HC και σαν οξειδωτικό αέριο (O_2). Στην κάθοδο τα ιόντα του οξυγόνου που σχηματίζονται «μεταναστεύουν», διαμέσου του ηλεκτρολύτη (αγωγός ιόντων), στην άνοδο όπου αντιδρούν με το υδρογόνο και το CO που περιέχεται στο καύσιμο (ή/και παράχθηκε από αυτό), σχηματίζοντας νερό και CO_2 , απελευθερώνοντας συγχρόνως ηλεκτρόνια τα οποία ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στη κάθοδο.



Σχήμα 3. 1 Γραφική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του SOFC.

Ενώ τα SOFCs γενικά λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία (μεταξύ 1073 – 1273 K), ένας αριθμός ερευνητικών ομάδων έχει προσανατολιστεί προς τα SOFCs ενδιάμεσης θερμοκρασίας (IT-SOFC). Η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας αυτών είναι μεταξύ 823 και 1073 K, επιτρέποντας την χρήση ενός μεγαλύτερου εύρους υλικών και την κατασκευή πιο οικονομικών και αποδοτικών SOFC.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα SOFCs υψηλής θερμοκρασίας είναι κυρίως κεραμικά ενώ στα SOFCs ενδιάμεσης θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται μέταλλα-κεραμικά και χρησιμοποιούν ανοξείδωτο χάλυβα για τις διασυνδέσεις αντί για ακριβά κράματα υψηλής συγκέντρωσης χρωμίου ή οξειδίων. Ένας τυπικός ηλεκτρολύτης SOFC είναι η YSZ, ένας αγωγός ιόντων οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η άνοδος είναι συνήθως ένα κεραμικό όπως νικέλιο/ζirkονία (*nickel/zirconia*), υλικό με πολύ καλή ηλεκτροχημική λειτουργία, καλή χημική σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Η κάθοδος συνήθως αποτελείται από ένα περοβσκιτικό υλικό όπως το *strontium doped lanthanum manganite*, συχνά αναμεμειγμένο με YSZ με τη μορφή ενός συμπλόκου.

Οι δύο κύριοι σχεδιασμοί SOFC είναι τα *electrolyte-supported* και τα *electrode-supported*. Στον πρώτο σχηματισμό, ο ηλεκτρολύτης είναι το συστατικό στοιχείο με το μεγαλύτερο πάχος και δρα ως δομή υποστήριξης. Τα *electrolyte-supported cells* είναι κατάλληλα μόνο για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες όπου οι συχνά μεγάλες ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν. Τα *electrode supported SOFCs* έχουν αναπτυχθεί σε μια προσπάθεια να μειωθούν αυτές οι ωμικές απώλειες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, όπως και στη περίπτωση των IT-SOFCs.

Σε αυτού του είδους τις κυψελίδες, ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το συστατικό στοιχείο με το μεγαλύτερο πάχος και λειτουργεί ως δομή υποστήριξης, ενώ ο ηλεκτρολύτης απαιτείται να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ή/και μικρό πάχος. Όμως, όπως συνήθως παρατηρείται, παρά τη χαμηλή ωμική συμβολή, η περιοχή της ειδικής αντίστασης των IT-SOFCs μπορεί να είναι μεγαλύτερη από εκείνη των υψηλής θερμοκρασίας SOFCs. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υπέρταση ενεργοποίησης και ίσως στην υπέρταση συγκέντρωσης που μπορεί συχνά να υπερτερεί της ωμικής συμβολής. Για αυτό το λόγο πολλές από τις πρόσφατες προσπάθειες ανάπτυξης της τεχνολογίας των FCs έχουν προσανατολιστεί στη μείωση του πάχους των κρίσιμων συστατικών ενώ παράλληλα στοχεύουν στην βελτίωση της δομής των ηλεκτροδίων και της ηλεκτρολυτικής φάσης, με σκοπό να υπάρχει υψηλή και πιο σταθερή ηλεκτροχημική απόδοση λειτουργίας μειώνοντας το κόστος.

Τα περισσότερα είδη κελιών καυσίμου απαιτούν τη μετατροπή ενός αρχικού καυσίμου υδρογονανθράκων σε ένα πλούσιο σε υδρογόνο μείγμα αερίων που χρειάζεται για τη ηλεκτροχημική αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ένας τρόπος μετατροπής των υδρογονανθράκων είναι μέσω ενός αναμορφωτή για την παραγωγή υδρογόνου. Μια μέθοδος για να το επιτύχει κανείς αυτό είναι το να τροφοδοτηθεί με τα καυσαέρια από την άνοδο και την κάθοδο, ένας καυστήρας στον οποίο θα γίνεται η καύση της περισσεύσεως του καυσίμου.

Η θερμότητα που παράγεται στον καυστήρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προθέρμανση του ατμού και του καυσίμου, όπως και για να καλύψει τις θερμικές ανάγκες του αναμορφωτή. Παρόλα αυτά μια πιο εκλεπτυσμένη και αποδοτική μέθοδος για τη παροχή θερμότητας, για την αναμόρφωση, είναι να γίνει η αναμόρφωση μέσα στη συστοιχία των κυψελίδων καυσίμου. Η καταλυτική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων πραγματοποιείται συνήθως μεταξύ 1023-1173 K και για το λόγο αυτό είναι συμβατή με τα SOFCs. Τα SOFCs λειτουργούν σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης με υδρατμό μέσα στη συστοιχία. Έτσι προκύπτουν τα *internal reforming SOFC (IR SOFC)*. Εξαρτώμενη από τις συνθήκες λειτουργίας, η θερμότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης μπορεί να ποικίλει από 40-70% της συνολικής θερμικής ενέργειας που παράγεται από το κελί καυσίμου. Για αυτό στις κυψελίδες εσωτερικής αναμόρφωσης δεν απαιτείται ξεχωριστός αναμορφωτής και αυτό οδηγεί με ένα σύστημα με πιο ελκυστικό και αποδεκτό σχεδιασμό. Επιπρόσθετα, η απαίτηση για ψύξη της κυψελίδας μειώνεται σημαντικά.

Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις στην εσωτερική αναμόρφωση στα ΗΣΚ: η απ' ευθείας (DIR) και η έμμεση-ολοκληρωμένη (*integrated-indirect*) (IIR) εσωτερική αναμόρφωση. Στην περίπτωση της μη απ' ευθείας εσωτερικής αναμόρφωσης, το τμήμα του αναμορφωτή είναι ξεχωριστό αλλά δίπλα στην άνοδο και σε κοντινή θερμική επαφή με αυτήν. Στην πρώτη προσέγγιση το καύσιμο (π.χ. αιθανόλη) τροφοδοτείται απ' ευθείας στη κυψελίδα και η αναμόρφωση λαμβάνει χώρα απ' ευθείας στην άνοδο. Ένα πλεονέκτημα της IIR είναι ότι το περιβάλλον του αναμορφωτή και των κελιών δεν επηρεάζει απ' ευθείας το ένα το άλλο. Παρόλα αυτά η μετατροπή του καυσίμου σε υδρογόνο δεν προωθείται στον ίδιο βαθμό με την DIR. Όσον αφορά την DIR, μέρος του ατμού που απαιτείται για την αντίδραση της αναμόρφωσης μπορεί να ληφθεί από την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου στο ΗΣΚ και εξαιτίας της συνεχούς κατανάλωσης του υδρογόνου, η ισορροπία της

αντίδρασης της αναμόρφωσης, μετατοπίζεται περαιτέρω προς τα δεξιά, αυξάνοντας την μετατροπή της αιθανόλης, οδηγώντας σε μια πιο ομοιόμορφα διανεμημένο φορτίο υδρογόνου. Όμως, η DIR προσέγγιση, απαιτεί κατάλληλο υλικό ανόδου, με καλές καταλυτικές ιδιότητες για αναμόρφωση με ατμό, όπως και για αποδοτική παραγωγή της ισχύς. Έχει αποδειχτεί ότι τα SOFC τεχνολογίας αιχμής *nickel/zirconia* κεραμικών ανόδων έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν με αναμόρφωση ατμού χωρίς την ανάγκη πρόσθετων καταλυτών. Ένα πρόβλημα που σχετίζεται με το DIR είναι η εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο και σταδιακή απενεργοποίηση των ηλεκτροκαταλυτών, οδηγώντας στην απώλεια της απόδοσης του κελιού όπως και σε μικρή διάρκεια ζωής.

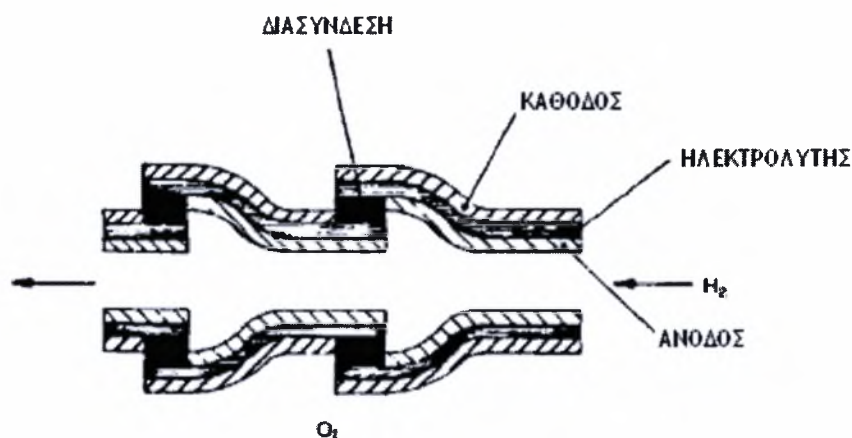
Ο υψηλός λόγος ατμού/άνθρακα που χρησιμοποιείται συνήθως σε συμβατικούς αναμορφωτές με ατμό για να περιορίσουν το φαινόμενο του σχηματισμού του άνθρακα, δεν είναι ο κατάλληλος τρόπος αντιμετώπισης αφού μειώνει την ηλεκτρική απόδοση του κελιού καυσίμου με τη διάλυση του αέριου καυσίμου στον ατμό. Εντούτοις, τα νέα προηγμένα υλικά θα μπορούσαν να προσφέρουν θετικά για την ανάπτυξη των ανόδων που θα επιτρέπουν την DIR σε χαμηλούς λόγους ατμού/άνθρακα. Ένα δεύτερο πρόβλημα που σχετίζεται περισσότερο με τα SOFCs υψηλής τεχνολογίας, είναι το φαινόμενο της ισχυρής ψύξης που προκαλείται από την υψηλά ενδοθερμική αντίδραση αναμόρφωσης. Έχει δείχθει ότι σε *high – temperature IR SOFCs*, συνήθως το καύσιμο αναμορφώνεται τελείως σε μια πολύ κοντινή απόσταση από την είσοδο της ανόδου. Τα *IT SOFCs* προσφέρουν σημαντικό πλεονέκτημα στα πλαίσια της εσωτερικής αναμόρφωσης του καυσίμου, αφού η χαμηλότερη θερμοκρασία φυσικά μειώνει το ρυθμό της αντίδρασης της αναμόρφωσης χωρίς την ανάγκη μορφοποίησης του καταλύτη ή ενός σύνθετου και πολύπλοκου σχεδιασμού κυψελίδας.

3.4 Γεωμετρία

Όπως και με τα άλλα είδη των Η.Σ.Κ., τα SOFC είναι απαραίτητο να τοποθετούνται σε συστοιχίες προκειμένου να αυξηθεί η παραγόμενη τάση και η ισχύς. Επειδή δεν υπάρχουν συστατικά στοιχεία σε υγρή μορφή, τα SOFCs έχουν την ευελιξία κατασκευής σε διάφορους σχεδιασμούς.

Στις αρχές του 1960, είχαν αναπτυχθεί πειραματικά SOFCs με επίπεδη γεωμετρία (*planar*). Αυτή η γεωμετρία παρουσίαζε προβλήματα στην κατασκευή

συστοιχιών λόγω δυσκολιών που σχετίζονταν με την κατεργασία μεγάλων σε επιφάνεια και λεπτών σε πάχος κυψελίδων, όπως και στην ανάγκη αρκετών στεγανοποιητών για το αέριο καύσιμο. Η κυλινδρική γεωμετρία (*tubular*) που υιοθετήθηκε αργότερα, παρουσιάζονταν να εξαλείφουν τα παραπάνω προβλήματα (πρόσφατα, αναπτύχθηκαν οι επίπεδες μορφές χρησιμοποιώντας διπολικές πλάκες συλλογής του ρεύματος, εξαιτίας νέων τεχνικών κατεργασίας και σφραγισμάτων-στεγανοποιητών). Η κυλινδρική γεωμετρία εμφανίζεται σε πολλές παραλλαγές. Ένας πρόσφατος εναλλακτικός σχεδιασμός αναφέρεται ως «*bell and spigot*» και αποτελείται από κοντά, κυλινδρικά τμήματα του ηλεκτρολύτη έχοντας την κατάλληλη μορφή έτσι ώστε να προσαρμόζεται το ένα τμήμα μέσα στο άλλο σχηματίζοντας εν τέλει ένα μακρύ κύλινδρο. Σε μια λιγότερο πολύπλοκη παραλλαγή αυτού του σχεδιασμού χρησιμοποιήθηκε μια σειρά από διασυνδεδεμένους κώνους. Το *sealless tubular design*, παρόλα αυτά, παραμένει ο πιο προηγμένος σχεδιασμός.

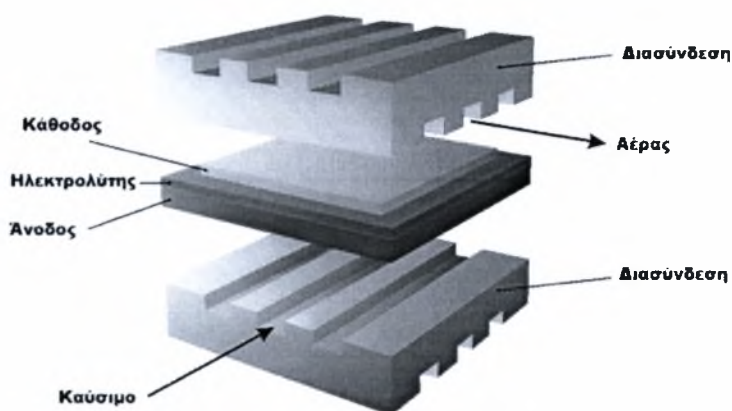


Σχήμα 3. 2 Απεικόνιση του σχεδιασμού “bell and spigot” [3].

3.4.1 Επίπεδη γεωμετρία (*planar geometry*)

Στον *planar* σχεδιασμό, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.3, τα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας είναι σχηματισμένα ως λεπτές επίπεδες πλάκες. Οι πιο συνήθεις σχεδιασμοί των πλακών είναι ο ορθογώνιος (κύβος) και ο κυκλικός. Η διασύνδεση (*interconnection*), η οποία είναι ενσωματωμένη με νευρώσεις (*ribs*) σε κάθε πλευρά, σχηματίζει κανάλια ροής και λειτουργεί σαν διπολικός διαχωριστής αερίων (*bipolar gas separator*) μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Ο επίπεδος

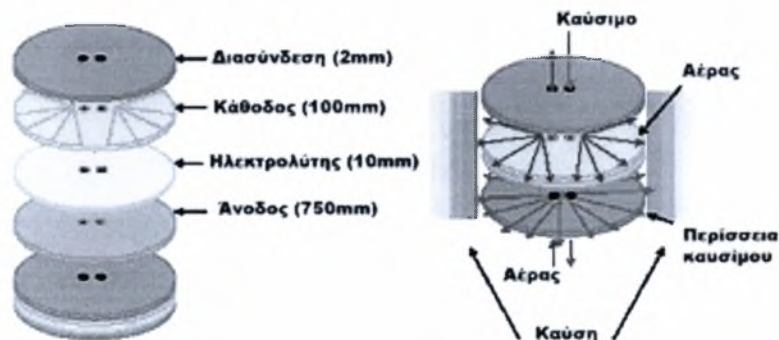
σχεδιασμός προσφέρει υψηλή πυκνότητα ισχύος, όμως απαιτεί υψηλής θερμοκρασίας στεγανοποιητές αερίου (*gas seals*) στις άκρες των πλάκων έτσι ώστε να απομονώνουν το οξειδωτικό από το καύσιμο. Οι δυσκολίες στην επιτυχή ανάπτυξη των υψηλής θερμοκρασίας στεγανοποιητών αποτέλεσαν τροχοπέδη στην ανάπτυξη και χρήση της επίπεδης γεωμετρίας στις SOFC εφαρμογές. Παρόλα αυτά, η πρόοδος στον τομέα των υλικών έχει δώσει μια ώθηση στην αξιοποίηση τους.



Σχήμα 3. 3 Απεικόνιση του επίπεδου σχεδιασμού (πηγή sofc.imr-opt.fb5.uni-siegen.de).

Σαν επέκταση του επίπεδου σχεδιασμού, αξίζει να σημειωθεί η περίπτωση της ακτινικής επίπεδης (*radial planar*) γεωμετρίας (Σχ. 3.4), στην οποία το καύσιμο δε ρέει κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μέσω ενός καναλιού, αλλά διαχέεται μέσω της πορώδους μικροδομής του ηλεκτροδίου από το κέντρο προς την περιφέρεια του δίσκου.

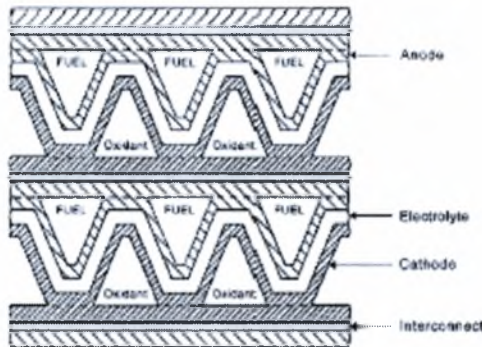
Δομή κελαιού/συστοιχίας



Σχήμα 3. 4 Δομή και τρόπος λειτουργίας του radial planar SOFC

(πηγή www.netl.doe.gov).

Ο «μονολιθικός» (*monolithic*) σχεδιασμός (Σχ. 3.5) αποτελεί άλλη μία παραλλαγή του επίπεδου σχεδιασμού. Προτάθηκε από το Argonne National Laboratory το 1984. Αυτή η γεωμετρία αποτελείται από 2 τύπους στρωματοποιημένων δομών: άνοδος/ ηλεκτρολύτης/ κάθοδος και άνοδος/



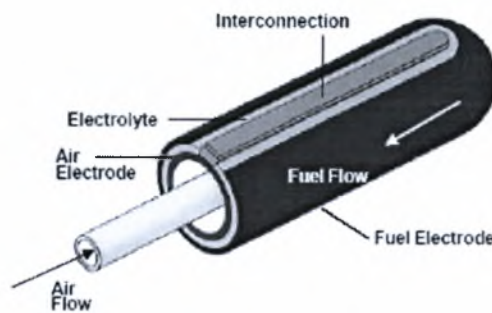
Σχήμα 3. 5 Απεικόνιση του μονολιθικού σχεδιασμού του SOFC [52].

διασύνδεση/ κάθοδος. Το συστατικό στοιχείο «άνοδος/ ηλεκτρολύτης/ κάθοδος» συμπιέζεται και τοποθετείται διαδοχικά ανάμεσα στα επίπεδα συστατικά στοιχεία «ανόδου/ διασύνδεσης/ καθόδου» σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο συστοιχίες. Παρά το γεγονός ότι αυτός ο σχεδιασμός, εξαιτίας του σχετικά μικρού μεγέθους του κελιού και της μεγάλης ενεργής επιφάνειας, έχει την ιδιότητα της υψηλότερης παραγωγής

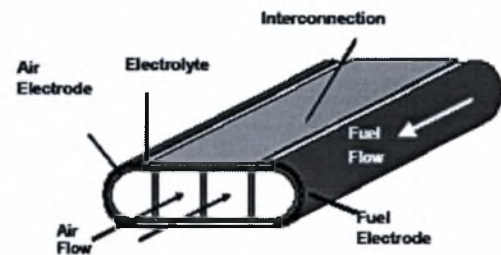
πυκνότητας ισχύος από όλους τους υπόλοιπους σχεδιασμούς SOFC, η κατεργασία παραγωγής τους είναι ένα μεγάλο ζήτημα που εμποδίζει την ανάπτυξή του.

3.4.2 Κυλινδρική γεωμετρία (*tubular geometry*)

Το πιο εξελιγμένο SOFC ανήκει στη Siemens Westinghouse. Στην κυλινδρική διάταξη, το κελί είναι ένας σωλήνας κλειστός στο ένα άκρο. Κατά τη λειτουργία, το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας) εισάγεται μέσω ενός τοποθετημένου μέσα στο κελί κεραμικού σωλήνα. Το οξειδωτικό, στη συνέχεια, εκφορτίζεται κοντά στο κλειστό άκρο του κελιού κι εκρέει από το δακτυλιοειδή χώρο που σχηματίζεται από το κελί και τον ομοαξονικό σωλήνα. Το καύσιμο, από την άλλη, ρέει στην εξωτερική επιφάνεια του κελιού από το κλειστό προς το ανοικτό άκρο, οξειδούμενο ηλεκτροχημικά και συνεπώς παράγοντας ηλεκτρισμό (Σχ.3.6). Τέλος, το μη καταναλούμενο μέρος του αέρα, που εξέρχεται του κελιού, καίγεται με το μερικώς αντιδρών καύσιμο



Σχήμα 3. 6 Ανατομία tubular γεωμετρίας της Siemens Westinghouse.



Σχήμα 3. 7 Ανατομία HPD SOFC της Siemens Westinghouse.

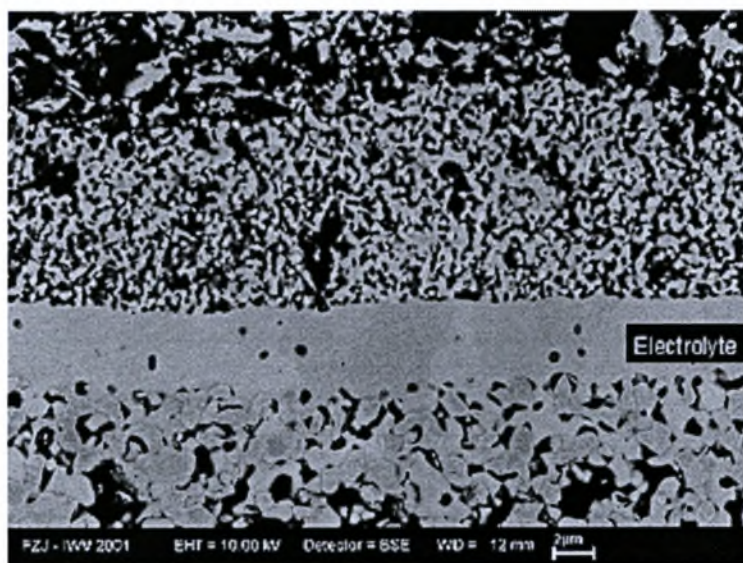
Μία εναλλακτική της *tubular* γεωμετρίας είναι το αποκαλούμενο υψηλής πυκνότητας ισχύος SOFC (*HPD-SOFC*), όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.7. Η κυψελίδα διατηρεί το -χωρίς στεγανοποιητές- σχεδιασμό που ανέπτυξε η Siemens Westinghouse. Αυτό το σχέδιο διαφέρει από το κλασσικό κυλινδρικό στο ότι είναι πεπλατυσμένο κι έχει ενσωματωμένες νευρώσεις (*ribs*) στο ηλεκτρόδιο του αέρα, που συμπεριφέρονται ως γέφυρες για τη ροή του ρεύματος. Ακόμη, παρουσιάζει αυξημένη ηλεκτρική απόδοση εξαιτίας των πιο σύντομων διαδρομών του ρεύματος αλλά και των πρόσθετων διαδρομών που παρέχονται από τις νευρώσεις. Το οξειδωτικό μπορεί να διανεμηθεί με δύο τρόπους. Από τα αέρια κανάλια, όπως και στο κλασσικό *tubular*, σχεδιασμό ή χρησιμοποιώντας τα κανάλια ανάμεσα από τις νευρώσεις για την εισαγωγή του αέρα και τα υπόλοιπα για την εξαγωγή. Η αυξημένη απόδοση της κυψελίδας και η πιθανή αφαίρεση των καναλιών τροφοδοσίας αέρα μπορούν να μειώσουν το κόστος ανά kW των μονάδων SOFC.

3.5 Ανατομία- Ταξινόμηση των υλικών

3.5.1α Υλικά ηλεκτρολύτη

Σε ένα SOFC, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό οξείδιο με την ιδιότητα αγωγής ιόντων. Ο σχεδιασμός του ηλεκτρολύτη προϋποθέτει την πλήρωση των παρακάτω κριτηρίων. Ένας ηλεκτρολύτης για SOFC πρέπει να ακολουθεί τα ακόλουθα κριτήρια [5]:

- Να είναι ιοντικά αγωγίμος.
- Να είναι ηλεκτρονιακά μονωμένος.
- Να είναι χημικά σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Να είναι χημικά σταθερός σε αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον.
- Η παραγωγή του πρέπει να γίνεται σε ένα ενιαίο λεπτό στρώμα (*thin layer*) προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ωμικές απώλειες.
- Πρέπει να χρησιμοποιούνται όσο το δυνατόν φθηνότερα υλικά.
- Πρέπει να υπάρχει συμβατότητα θερμικής διαστολής με τα ηλεκτρόδια και τα άλλα στοιχεία της κυψελίδας για την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία.



Σχήμα 3. 8 SEM μικρογραφία ηλεκτρολύτη για SOFC

(πηγή www.fz-juelich.de).

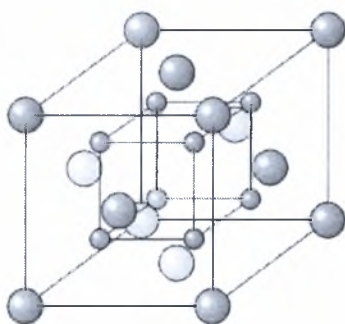
Πίνακας 3. 1 Παραδείγματα υλικών ηλεκτρολυτών [5].

| Acronym | Representative chemical formulas |
|---------------------------|---|
| Zirconia electrolytes | |
| YSZ | $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$) |
| SSZ | $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0.8$) |
| CaSZ | $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ |
| Ceria electrolytes | |
| GDC | $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.8$) |
| SDC | $\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.9$) |
| YDC | $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.96$) |
| CDC | $\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.9, y \sim 1.8$) |
| Lanthanum electrolytes | |
| LSGM | $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \sim 0.9, y \sim 0.8$) |
| LSGMC | $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.085$) |
| LSGMF | $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.5, z \sim 0.4$) |
| LSGMCF | $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.32}\text{Mg}_{0.08}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ |
| LaAlO ₃ -based | $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.0027-0.008$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.1$) |
| Others | |
| BCY | $\text{BaCe}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.25$) |
| YStH | $(\text{ThO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$) |
| YSHa | $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$) |
| Bismuth oxide-based | $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ($x \sim 0.25$) |
| Pyrochlorores-based | $\text{YZr}_2\text{O}_7, \text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ |
| Barium brownmillerites | $\text{BaZrO}_3, \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5, \text{Ba}_3\text{In}_2\text{AO}_3$ ($A = \text{Ti, Zr, Ce, Hf}$), $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{ZrO}$ |
| Strontium brownmillerites | $\text{Sr}_2\text{ScAl}_x\text{A}_y\text{O}_7$ ($A = \text{Mg, Zn}$), $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5, \text{Sr}_3\text{In}_2\text{HfO}_8$ |

Ο παραπάνω συγκεντρωτικός πίνακας παρέχει συμπληρωματικά στοιχεία για τα υλικά του ηλεκτρολύτη που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.9. Οι Singhal και Kendall [6] παρατήρησαν ότι η σταθεροποιημένη ζirkονία (*stabilized zirconia*) και η *ceria*, έχοντας τη δομή του φθορίτη (*fluorite*), είναι τα πιο διάσημα υλικά για ηλεκτρολύτες SOFC. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φθοριτικά οξείδια (*fluorite oxides*) είναι κλασσικά υλικά αγωγών ιόντων οξυγόνου. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από ένα απλό κυβικό πλέγμα οξυγόνου με εναλλάξ τα χωρικά κέντρα κατειλημμένα από κατιόντα με αριθμό συνδιάταξης οκτώ. Μια επιπλέον ιδιαίτερη ιδιότητα της φθοριτικής δομής είναι ότι μπορεί να διατηρήσει υψηλό βαθμό υποκατάστασης και επακόλουθη μη-στοιχειομετρία, διαμορφώνοντας έτσι σημαντικό βαθμό αταξιών. Το ντοπάρισμα των φθοριτικών οξειδίων επιτυγχάνεται, συνήθως, με αντικατάσταση του κατιόντος με μια σπάνια ή αλκαλική γαία.

Ως πιο πρόσφατα εναλλακτικά υλικά εμφανίζονται οι περοβσκίτες, οι *brownmillerites* και τα εξαγωνικώς δομημένα οξείδια. Ανάμεσα στα υποψήφια υλικά, η ζirkονία είναι σχετικά φθηνό υλικό και είναι το πλέον πιο διαδεδομένο για SOFC. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία λειτουργίας παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του ηλεκτρολύτη. Έτσι γίνεται πιο εύκολα κατανοητό ότι ο λόγος για τον

οποίο οι χαμηλής/ενδιάμεσης θερμοκρασίας επίπεδες (*planar*) κυψελίδες είναι υποστηριζόμενες στην άνοδο (*anode-supported*), είναι επειδή ο ηλεκτρολύτης χρειάζεται να είναι συγκριτικά λεπτός. Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να έχει ένα πάχος μεταξύ 150 με 250 μm εξαιτίας υψηλότερων ιοντικών αγωγιμοτήτων. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι αγωγιμότητες από επιλεγμένα υλικά για ηλεκτρολύτες. Ανάμεσα στα υλικά που περιλαμβάνονται στον πίνακα, για θερμοκρασίες 600-800°C, το YSB και το LSGMC παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη μέση αγωγιμότητα, ενώ για θερμοκρασίες 800-1000°C, μεγαλύτερη μέση αγωγιμότητα εμφανίζουν το LSGMC και το GDC.



Σχήμα 3. 9 Η κρυσταλλική δομή της ζirkονίας. Το οξυγόνο απεικονίζεται με μπλε χρώμα, η ζirkονία με πράσινο.

Οι Badwal και Foger [7]

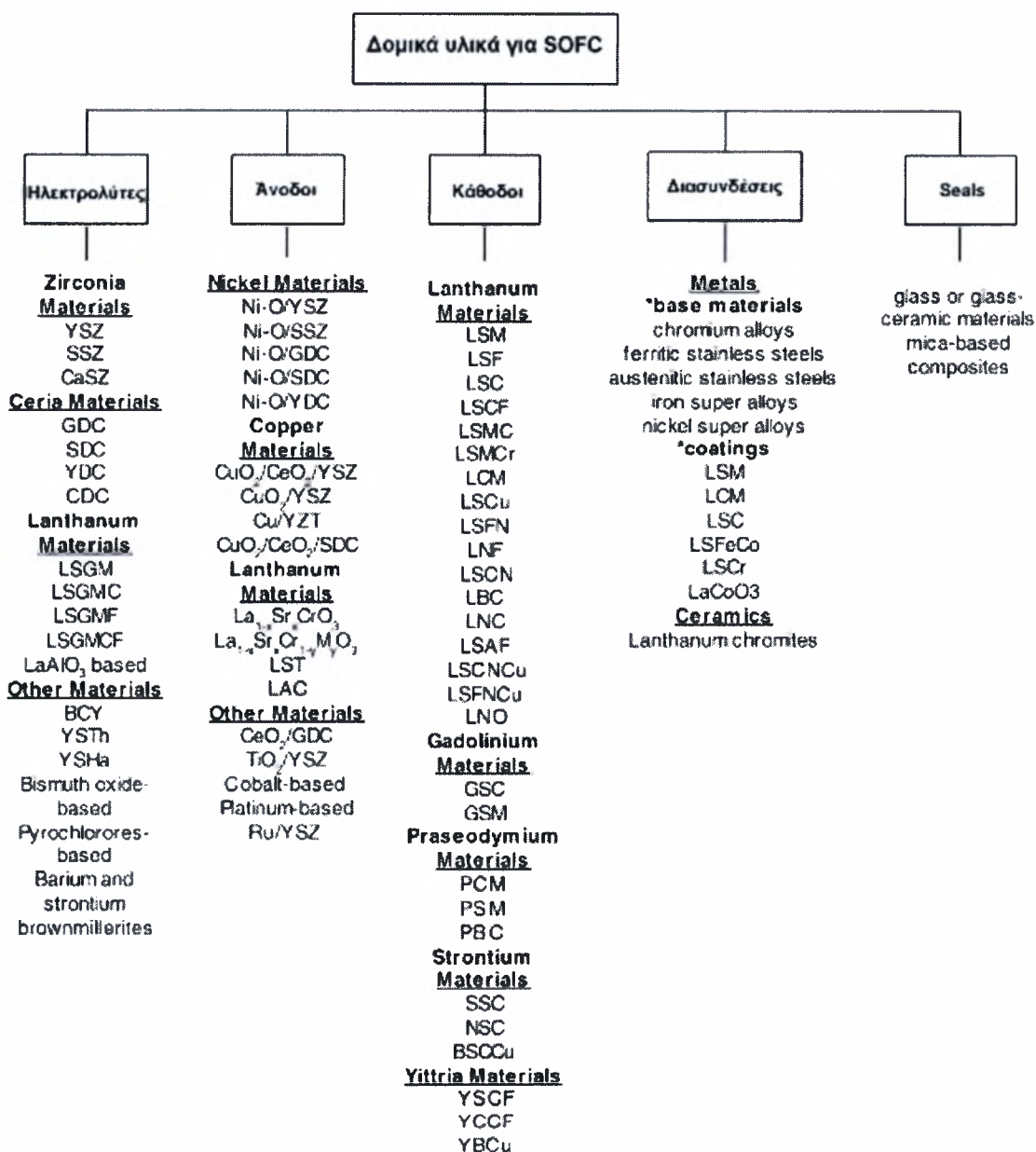
παρατήρησαν ότι για θερμοκρασίες λειτουργίας εύρους από 800 έως 1000°C, η ζirkονία έχει καλή θερμική αντίσταση και μηχανική αντοχή όταν ντοπάρεται με ύττρια, σκάνδια, σαμάριο και μαγνήσιο όπως Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 , και MgO . Το ντοπάρισμα πραγματοποιείται συνήθως με την αντικατάσταση κατιόντων χαμηλού σθένους στο πλέγμα, με συνέπεια την εισαγωγή διαθέσιμων θέσεων οξυγόνου,



έτσι ώστε να διατηρείται η συνολική ουδετερότητα φορτίου. Αυτές οι διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου τροφοδοτούν τις ισοδύναμες θέσεις, επιτρέποντας στα ιόντα οξυγόνου να μεταναστεύσουν, καθιστώντας την ύπαρξή τους ως βασική προϋπόθεση για υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Ανάμεσα στους ηλεκτρολύτες ζirkονίας, η YSZ χαρακτηρίζεται από καλή χημική και μηχανική σταθερότητα με υψηλής ποιότητας πρώτες ύλες [8].

Πιο συνήθης είναι η χρήση περίπου 8.5% *mol* ύττρια (ονομάζεται CZP). Ακόμη, αν και χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, χρησιμοποιείται 3% ύττρια (ονομάζεται 3YTZ) εξαιτίας της υψηλότερης μηχανικής σταθερότητας. Πολλές φορές προστίθεται 5-10% αλουμίνη προκειμένου να βελτιώσει τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Παρά τη προτίμησή της, ο Ralph [9] εξέφρασε την αβεβαιότητα του για το αν η YSZ θα λειτουργεί ικανοποιητικά σε θερμοκρασίες κάτω των 700°C εξαιτίας της μειωμένης ιοντικής αγωγιμότητας. Επίσης, παρά το γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα να παραχθεί σε πάχη της τάξης

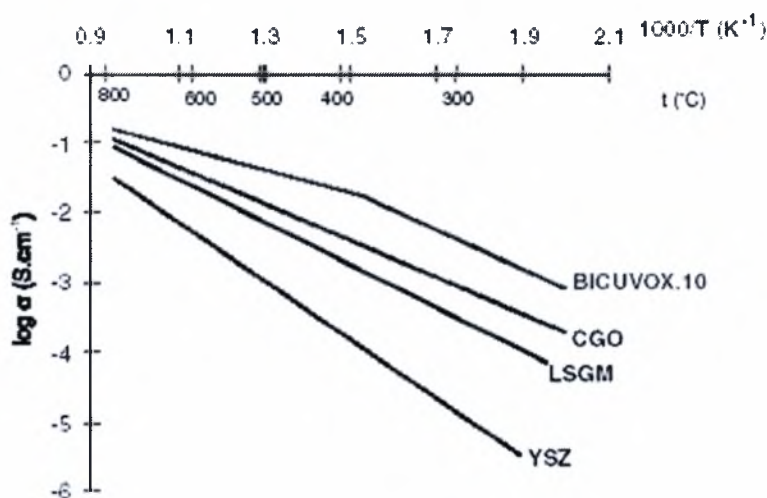
του 1 μm , όταν ο ηλεκτρολύτης είναι υπερβολικά λεπτός μπορεί η αξιοπιστία του να είναι χαμηλή.



Σχήμα 3. 10 Ταξινόμηση των υλικών για SOFC [5].

Ένας άλλος ηλεκτρολύτης ζirkονίας, ο SSZ, είναι αρκετά υποσχόμενος και σύμφωνα με τους Badwal και Foger [7] έχει χρησιμοποιηθεί 8-9% SSZ εξαιτίας της υψηλότερης μηχανικής σταθερότητας και ιοντικής αγωγιμότητας από την YSZ. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ζητήματα με τη SSZ που σχετίζονται με την μετάπτωση

φάσης (*phase transition*), τη διάρκεια ζωής και το κόστος. Συγκεκριμένα, αν και το ντοπάρισμα με 8-10 % σκάνδια φαίνεται να έχει την καταλληλότερη αγωγιμότητα οξειδίων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η σκάνδια παρουσιάζει μια μετάπτωση φάσης γύρω στους 600-700°C όταν το ντοπάρισμα είναι πάνω από 8%. Ακόμη, το ντοπαρισμένο υλικό σε ποσοστά από 7 έως 9% έχει παρατηρηθεί ότι υποβαθμίζεται ταχύτερα από αυτά με πάνω από 9% [10]. Ο Hirano [11] ανακάλυψε ότι η ανόπτηση προκαλεί μείωση της αγωγιμότητας στους 1000°C και προσθέτοντας Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 και Al_2O_3 βοηθά να εμποδίσει τη μετάβαση φάσης. Όμως, οι Badwal και Foger [7] υπογραμμίζουν ότι η SSZ είναι δαπανηρή (λόγω του υψηλού κόστους του σκανδίου) και ότι η αγωγιμότητα έχει αποδειχθεί να μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου.



Σχήμα 3. 11 Η ιοντική αγωγιμότητα κάποιων από τα πιο υποσχόμενα οξείδια {BICUVOX.10 ($Bi_2V_{1.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$), CGO ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$), LSGM ($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$), YSZ ($(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.10}$)} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [53].

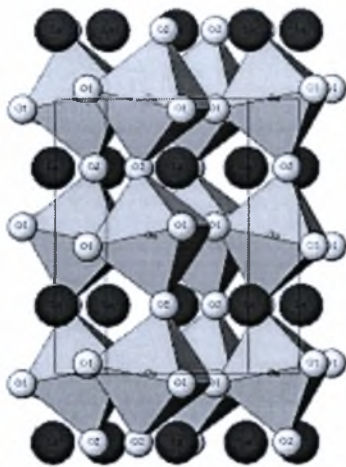
Οι ηλεκτρολύτες δημήτριας, σαν εναλλακτικό υλικό αντί της ζirkονίας, έχουν υψηλή αγωγιμότητα στα ιόντα οξυγόνου όταν ντοπάρονται με γαδολίνη, σαμάρια, ύττρια και ασβέστιο (*GDC*, *SDC*, *YDC* και *CDC*). Αν και αυτά τα εναλλακτικά υλικά φαίνεται να είναι πιο σταθερά από τους ηλεκτρολύτες ζirkονίας [7], γίνονται ασταθή σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου ακόμα και πάνω από τους 700°C εξαιτίας της αυξανόμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Οι Balazs και Glass [12] παρατήρησαν ότι οι ηλεκτρολύτες *GDC*, *SDC* και *YDC* έχουν την υψηλότερη αγωγιμότητα από όλα τα σπάνια οξείδια (εκτός από το προμέθιο που δεν μετρήθηκε), όταν ντοπάρονται με

οξείδια του δημητρίου επειδή έχουν την τάση να μην αντιδρούν με πολλά άλλα υλικά για SOFC.

Ανάμεσα στους τέσσερις προαναφερθέντες ηλεκτρολύτες δημήτριας (*ceria*), ο GDC εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ, με ιδιότητες θερμικής διαστολής σχεδόν όμοιες με αυτές των ανοξειδωτών φερριτικών χαλύβδινων διασυνδέσεων (*interconnects*) και συμβατότητα με τα περισσότερα υλικά καθόδου. Ωστόσο, υπάρχουν ζητήματα γύρω από τον GDC ηλεκτρολύτη σχετικά με τη σταθερότητα και το κόστος. Συγκεκριμένα, έχει μικτή ηλεκτρονιακή/ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου και δεν είναι τόσο μηχανικά σταθερό όσο η YSZ.

Ο SDC ηλεκτρολύτης εμφανίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα όταν λειτουργεί κάτω από τους 700°C. Ο SDC είναι σχετικά συμβατός με το νικέλιο (*nickel*), πολλές φορές χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με SDC/Ni ανόδους.

Τέλος, ο YDC ηλεκτρολύτης έχει το πλεονέκτημα να είναι ο πιο φθηνός συγκρινόμενος με τους SDC και GDC. Αντίστοιχα με τον SDC, ο YDC χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με YDC/Ni άνοδο.



Σχήμα 3. 12 Κρυσταλλική δομή του ηλεκτρολύτη lanthanum gallate.

Οι ηλεκτρολύτες *Lanthanum gallate* παρουσιάζονται σαν εναλλακτικοί αυτών της ζirkονίας και δημήτριας (*ceria*). Οι πιο γνωστοί ηλεκτρολύτες τέτοιου είδους είναι ο LSGM και ο LSGMC. Πιο συγκεκριμένα, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι ο LSGM έχει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ [5]. Επίσης, ο Maric [13], δήλωσε ότι ο LSGM ηλεκτρολύτης σε συνδυασμό με την Ni/SDC άνοδο έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα επιτυχίας σε θερμοκρασία από 700-800°C. Τα προβλήματα που εμφανίζουν οι LSGM σχετίζονται με την εξάτμιση του *gallium* σε χαμηλές μερικές πιέσεις και σε αναγωγικά

περιβάλλοντα, με τη μακροπρόθεσμη μηχανική σταθερότητα όταν συγκρίνεται με τον ηλεκτρολύτη YSZ, με τις δυσκολίες κατεργασίας τους, με την τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων (*thin film*) και τέλος με το κόστος. Ο LSGM παρουσιάζεται να λειτουργεί καλύτερα από τον ηλεκτρολύτη YSZ στο ίδιο πάχος, όμως έχει πολλές δυσκολίες να κατασκευαστεί τόσο λεπτός όσο αυτός της YSZ. Με απλά λόγια, ένας

πολύ λεπτός ηλεκτρολύτης YSZ μπορεί να υπερτερεί ενός LSGM με μεγαλύτερο τυπικό πάχος σε ενδιάμεσες/υψηλές θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Yan [14] και οι συνεργάτες του κατάφεραν να κατασκευάσουν ένα LSGM πάχους 15 μm χρησιμοποιώντας υγρές τεχνικές.

Άλλοι ηλεκτρολύτες λανθανίου (*lanthanum*) περιλαμβάνουν τους LSGMC, LSGMF, LSGMCF και υλικά βασισμένα σε LaAlO_3 . Οι ντοπαρισμένοι *lanthanum gallate* ηλεκτρολύτες εμφανίζουν καλύτερη απόδοση από τους LSGM. Ο Ishihara [15] έδειξε ότι η προσθήκη του κοβαλτίου (LSGMC), του σιδήρου (LSGMF) όπως και ο συνδυασμός κοβαλτίου και σιδήρου (LSGMCF) μπορεί να αυξήσει την ιοντική αγωγιμότητα.

Άλλοι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε SOFC περιλαμβάνουν BCY, βισμούθιο, θόρια, χάρνια και *pychlores* όπως και *brownmillerites* βαρίου και στροντίου. Τα οξείδια του βισμούθιου (Bi_2O_3) σταθεροποιούνται με την προσθήκη οξειδίων από ύττρια, γαδολίνη, ταντάλιο (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Ta_2O_5) και άλλων οξειδίων. Παρά το γεγονός ότι τα ντοπαρισμένα οξείδια Bi_2O_3 παρουσιάζουν σχεδόν 10 φορές μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από αυτής της ζirkονίας, δεν είναι πολύ σταθερά σε αναγωγικό περιβάλλον στο μέρος της καθόδου. Η προσθήκη υτρίου σε οξείδιο του βισμούθιου (BYO) έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και παρουσιάζει σταθερότητα, όμως χρειάζεται περισσότερη έρευνα για αυτά τα υλικά [5].

3.5.1β Υλικά ανόδου

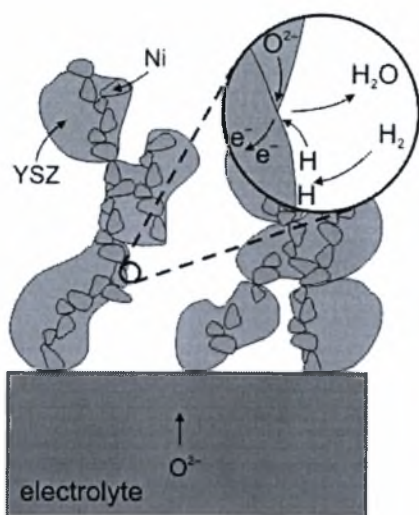
Σε ένα SOFC, η άνοδος ή «το ηλεκτρόδιο καυσίμου» είναι το μέρος όπου ανάγεται το καύσιμο στην κάθε κυψελίδα. Στην άνοδο δίνεται η μικρότερη έμφαση από όλα τα συστατικά του SOFC όσον αφορά τη θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους:

- Το νικέλιο (*nickel*), το πιο δημοφιλές υλικό ανόδου, παρουσιάζει ικανοποιητικές αποδόσεις σε όλα τα εύρη των θερμοκρασιών.
- Η έρευνα γύρω από τις ανόδους έχει προσανατολιστεί προς την κατάλυση του καυσίμου υδρογονανθράκων.

Οι άνοδοι του SOFC κατασκευάζονται από ένα κεραμικό μείγμα (*cermet*) για να είναι συμβατοί με την θερμική διαστολή του ηλεκτρολύτη. Μία άνοδος για SOFC πρέπει να ακολουθεί τα ακόλουθα κριτήρια [5]:

- Να είναι ηλεκτρονιακά αγώγιμη.
- Να έχει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δράση.
- Να αποτρέπει την εναπόθεση άνθρακα.
- Να έχει μεγάλο «σύνορο των τριών φάσεων» (*TPB*).
- Να είναι σταθερή σε αναγωγικό περιβάλλον.
- Να μπορεί να κατασκευαστεί αρκετά λεπτή προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες μεταφοράς μάζας, αλλά και να έχει το κατάλληλο πάχος για να καταλύσει το καύσιμο και να διανέμει το ρεύμα.
- Να είναι συμβατός, ο συντελεστή θερμικής διαστολής, με τα γειτονικά συστατικά της κυψελίδας.
- Να είναι χημικά συμβατή με τα γειτονικά συστατικά της κυψελίδας.
- Να έχει τη δυνατότητα να επιτρέπει την εσωτερική απευθείας αναμόρφωση του καυσίμου (όπου είναι εφαρμόσιμο).
- Να έχει ανεκτικότητα στο θείο (*sulfur*) που περιέχεται στα καύσιμα.
- Να είναι ικανή να αντιστέκεται σε χαμηλές πιέσεις ατμού (να μην προκαλεί ανεπιθύμητες αντιδράσεις).
- Να γίνεται χρήση όσο το δυνατόν φθηνότερων υλικών.

Ανάμεσα στα υλικά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10, το νικέλιο είναι το πιο σύνηθες υλικό ανόδου επειδή είναι σχετικά φθηνό και ικανοποιεί τις περισσότερες από τις σχεδιαστικές απαιτήσεις της ανόδου. Το νικέλιο συνήθως χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις 40-60% στο κεραμικό της ανόδου για να ταιριάζει με τη θερμική συστολή της YSZ.



Σχήμα 3. 13 Σχηματική απεικόνιση μιας ανόδου SOFC. Σημειώνεται μια πιθανή διαδρομή της ανοδικής αντίδρασης.

(πηγή www.risoe.dk)

Παρά την προτίμησή του ως υλικό ανόδου, το νικέλιο παρουσιάζει έναν αριθμό προβλημάτων. Αξιοσημείωτη είναι η μη συμβατότητα με συγκεκριμένους καταλύτες και καύσιμα. Πιο συγκεκριμένα, οι άνοδοι νικελίου εμφανίζουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις με τους ηλεκτρολύτες λανθανίου (*lanthanum*). Στην περίπτωση του LSGM χρησιμοποιούνται προστατευτικές στρώσεις από CeO_2 , GDC ή SDC. Ακόμα, οι άνοδοι νικελίου είναι δύσκολο να λειτουργήσουν με ξηρό μεθάνιο και άλλους υδρογονάνθρακες εξαιτίας του σχηματισμού ινών άνθρακα άνω των 700°C . Για να χρησιμοποιηθούν

τέτοια καύσιμα είναι αναγκαίο να υπάρχει αρκετή ποσότητα υδρατμού για την αντίδραση του νερού με το αέριο καύσιμο. Για παράδειγμα θα πρέπει να υπάρχει ένας λόγος ατμού/μεθανίου μεγαλύτερος από 2 ή 3 [16]. Επιπρόσθετα, ο Ralph [9] σημειώνει ότι το περιεχόμενο των καυσίμων σε θείο πρέπει να είναι κάτω από 10 ppm, ενώ οι Singhal και Kendall [6] υποστηρίζουν ότι οι άνοδοι νικελίου σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ευαίσθητες στις συγκεντρώσεις του θείου μέχρι 0.1 ppm. Ένα άλλο πρόβλημα σχετικά με το νικέλιο είναι η πιθανή καταστροφή στη δομή όταν η συστοιχία SOFC θερμαίνεται και ψύχεται με εναλλαγές.

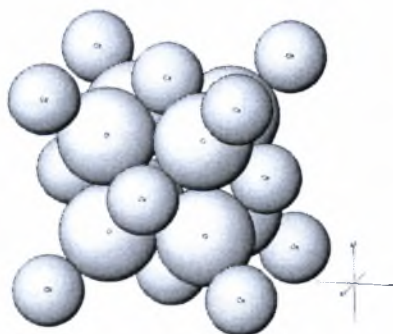
Από τις ανόδους νικελίου, η Ni-O/YSZ είναι πιο συνήθης και έχει παρουσιάσει μειωμένη ασυμβατότητα σε θερμική διαστολή και εκτεταμένη TPB. Ο Ni-O/SSZ εμφανίζει χαμηλότερη υπέρταση από την Ni-O/YSZ όταν λειτουργεί με καύσιμο $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ στους 800°C και καλύτερη σταθερότητα από την Ni-O/YSZ. Ο Ni-O/GDC παρουσιάζει βελτιωμένη ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, καταλυτική δράση, μακροπρόθεσμη σταθερότητα και εμποδίζει τον σχηματισμό άνθρακα χρησιμοποιώντας ως καύσιμο το μεθάνιο σε χαμηλούς λόγους υδρατμού/άνθρακα. Επίσης ο Peng [17] βρήκε πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα με αναλογία όγκου 65:35 για την Ni-O/YDC άνοδο σε θερμοκρασίες κάτω από 650°C .

Αν και τα κράματα χαλκού με νικέλιο εμφανίζουν μειωμένο ρυθμό σχηματισμού άνθρακα, η έρευνα γύρω από τα εναλλακτικά υλικά ανόδων έχει

εστιαστεί στην αντικατάσταση του νικελίου από το χαλκό. Η χρήση κραμάτων χαλκού με κεραμικά στις ανόδους είναι πιο οικονομική λύση από τις ανόδους νικελίου και παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στο σχηματισμό άνθρακα από τις YSZ ανόδους. Ο Crancium [18] έδειξε ότι ο εμποτισμός μιας ανόδου YSZ με χαλκό έχει καλή απόδοση, η οποία αυξάνεται με την προσθήκη CeO_2 επειδή το CeO_2 παρουσιάζει καλή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και καταλυτική δράση για των οξείδωση υδρογονανθράκων. Επίσης ο Crancium ανακάλυψε ότι το βέλτιστο ποσοστό βάρους του χαλκού είναι 40% και αποδίδει σχεδόν το ίδιο με το νικέλιο.

Για ανόδους λανθανίου, ο Atkinson [19] προτείνει το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ σαν εναλλακτικό υλικό με καλή σταθερότητα και το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) σαν επιλογή με βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες. Επίσης η Marina [21] ανακάλυψε ότι η LST ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$) άνοδος έχει καλές ηλεκτρικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες με θερμική διαστολή ανάλογη της YSZ. Ακόμη, ο Sfeir [22] ανακάλυψε ότι η LAC (LaACrO με $\text{A}=\text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca}$) άνοδος εμποδίζει τον σχηματισμό άνθρακα (*cocking*) όμως έχει συνολικά χαμηλή ηλεκτροκαταλυτική δράση όταν τροφοδοτείται με καθαρό μεθάνιο.

Εκτός από το νικέλιο, το χαλκό και τα υλικά λανθανίου, οι άνοδοι των SOFC έχουν βασιστεί και σε υλικά όπως δημήτρια, τιτάνιο, κοβάλτιο, πλατίνα και ρουθίνιο. Πιο συγκεκριμένα, η Marina [20] και οι συνεργάτες της, έδειξαν ότι η άνοδος CeO_2/GDC έχει καλή απόδοση (470 mW cm^2 στους 1000°C). Η άνοδος που κατασκεύασαν, με 40-50% άτομα δημητρίου, αντικαθίσταται από γαδολίνιο ή παρόμοια σπάνια κατιόντα και παρουσιάζουν μια ισορροπία μεταξύ των αγωγιμοτήτων και της διαστατικής σταθερότητας.



Σχήμα 3. 14 Απεικόνιση του CeO_2 .

Επιπρόσθετα, ο Mori [23] μελέτησε τις ανόδους τιτανίου, συγκεκριμένα με την TiO_2/YSZ . Αν και η TiO_2/YSZ άνοδος φαίνεται πως προκαλεί αύξηση στη μηχανική αντοχή, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε εξαιτίας της περιεκτικότητας του σε τιτάνιο. Το τιτάνιο μείωσε, επίσης, την θερμοκρασία ανάφλεξης όμως μείωσε και το συντελεστή θερμικής διαστολής του κεραμικού της ανόδου. Οι άνοδοι ρουθινίου

περιγράφηκαν από τον Ralph [9] και παρουσίασαν χαμηλές απώλειες λόγω

υπερτάσεων και υψηλή αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα καθώς και στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Παρόλα αυτά όμως τροχοπέδη για την εκτεταμένη χρήση τους αποτελούν η τοξικότητά του και το σχετικά υψηλό του κόστος. Τέλος, οι άνοδοι με κοβάλτιο, σίδηρο και πλατίνας είναι πιο ακριβές και δεν παρουσιάζουν σημαντικές βελτιώσεις στη απόδοση έναντι των ανόδων νικελίου.

3.5.1γ Υλικά καθόδων

Η κάθοδος ή το «ηλεκτρόδιο αέρα ή οξυγόνου» είναι το μέρος όπου το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου στην κάθε κυψελίδα. Ο ρόλος της καθόδου, σε αντιστοιχία με αυτόν της ανόδου, είναι να επιτυγχάνει ικανοποιητική διασπορά του οξυγόνου στην επιφάνειά της και να άγει τα ηλεκτρόνια που φθάνουν από την άνοδο για την πραγματοποίηση της αναγωγής του οξυγόνου στο σύνορο των τριών φάσεων (TPB), με ταυτόχρονη ικανοποίηση των απαιτήσεων για συμβατότητα. Στα SOFC χαμηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας, η κάθοδος είναι συχνά η περιοριστική αντίσταση της κυψελίδας SOFC εξαιτίας των μεγάλων της υπερτάσεων (συνήθως πολύ μεγαλύτερες από τις υπερτάσεις ανόδου). Αυτό συμβαίνει επειδή στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται μεγάλες υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

Μία κάθοδος για SOFC πρέπει να ακολουθεί τα ακόλουθα κριτήρια [5]:

- Να έχει υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.
- Να είναι χημικά συμβατή με τα γειτονικά συστατικά στοιχεία της κυψελίδας (συνήθως τον ηλεκτρολύτη).
- Να μπορεί να κατασκευαστεί λεπτή και πορώδης (αρκετά λεπτή για να αποτραπούν οι απώλειες μεταφοράς μάζας, αλλά και με το κατάλληλο πάχος για να ανάγει το οξυγόνο και για να διανέμει το ρεύμα).
- Να είναι σταθερή σε οξειδωτικό περιβάλλον.
- Να παρουσιάζει μεγάλο TPB.
- Να καταλύει τον διαχωρισμό του οξυγόνου.
- Να παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.
- Να μπορεί να προσκολλάται στον ηλεκτρολύτη.
- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής να είναι συγκρίσιμος με τα υπόλοιπα υλικά της κυψελίδας.

- Να προκύπτει από σχετικά απλή κατεργασία.
- Να γίνεται χρήση όσο το δυνατόν φθηνότερων υλικών.

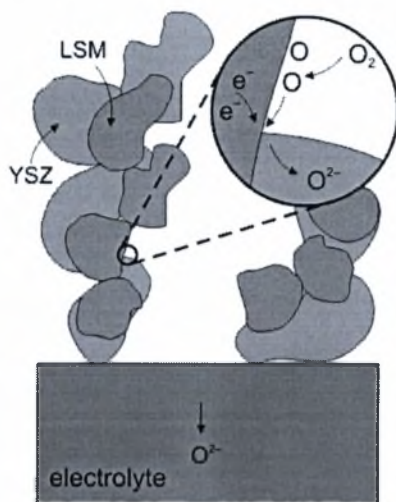
Η απόδοση του υλικού της καθόδου εξαρτάται πολύ από τη θερμοκρασία (όμως όχι στον ίδιο βαθμό αν συγκριθεί με τον ηλεκτρολύτη), από το μέγεθος των κόκκων, τη μικροδομή, και τη διαδικασία σχηματισμού ή εναπόθεσης. Ο πίνακας 3.2 δίνει περισσότερες πληροφορίες για τα υλικά καθόδου που παρουσιάστηκαν στο σχήμα 3.10. Ανάμεσα στα υλικά που αναφέρονται τα LSM, LSF και SSC είναι τα κύρια υλικά καθόδου.

Αρχικά, η LSM κάθοδος είναι η πιο δημοφιλής για SOFC υψηλής θερμοκρασίας εξαιτίας της σταθερότητάς της όταν λειτουργεί με ηλεκτρολύτες ζirkονίας. Για την LSM κάθοδο, ο περοβσκίτης LaMnO_3 (ABO_3) ντοπάρεται στη θέση A και B από κατιόντα. Το ασβέστιο (10-30 mole%) και το στρόντιο (10-20 mole%) ντοπάρονται γενικά στη A θέση. Επίσης, το LSM αναμειγνύεται με YSZ προκειμένου να επεκταθεί το TPB, οι θέσεις των αντιδράσεων και να μειωθεί σημαντικά η πόλωση του ηλεκτροδίου. Το LSM αναμειγνύεται και με πλατίνα για να αυξηθούν οι ρυθμοί αναγωγής του οξυγόνου [5].

Για την LSM και για άλλες, βασισμένες σε υλικά λανθανίου, καθόδους, είναι ιδιαίτερα σημαντική η συμβατότητα με τους ηλεκτρολύτες YSZ. Πιο συγκεκριμένα, το LSM αντιδρά με την YSZ σε θερμοκρασίες άνω των 1300°C. Ομοίως, οι ηλεκτρολύτες YSZ είναι συμβατοί με το LSM μόνο εάν η θερμοκρασία παραμένει κάτω από τους 1200°C και το περιεχόμενο σε στρόντιο είναι κάτω από 30%. Ο Yoon [24] παρατήρησε βελτιωμένη απόδοση σε μια LSM κάθοδο επικαλυμμένη με SDC.

Παρά την χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητά της, το LSF υλικό είναι ένα από τα υποψήφια υλικά για να αντικαταστήσουν το LSM μεταξύ 650-800°C. Ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στις LSF καθόδους με κατιόντα κοβαλτίου (LSCF), νικελίου και μαγγανίου στη B-θέση, για να βελτιώσουν τη χημική και μακροπρόθεσμη σταθερότητα και την πυκνότητα ρεύματος.

Τα υπολειπόμενα υλικά λανθανίου καθόδου έχουν να επιδείξουν ορισμένες βελτιώσεις στην αγωγιμότητα και την σταθερότητα έναντι των LSM και LSF. Πιο συγκεκριμένα, το LSC είναι υποψήφιο υλικό για συστοιχίες χαμηλότερης



Σχήμα 3. 15 Σχηματική απεικόνιση μιας καθόδου SOFC. Σημειώνεται μια πιθανή διαδρομή της καθοδικής αντίδρασης.

(πηγή www.risoe.dk)

θερμοκρασίας με υψηλότερη αγωγιμότητα από την LSM κάθοδο, με μία από τις καλύτερες πυκνότητες ρεύματος όταν συνδυάζεται με ηλεκτρολύτη LSGM. Παρόλα αυτά, ορισμένοι ερευνητές προτείνουν τη χρήση της LSC καθόδου με ηλεκτρολύτες δημήτριας.

Η LSCF κάθοδος αποδίδει πολύ καλά με GDC ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της σταθερότητας και τη συμβατότητα της θερμικής διαστολής. Αν και αντιδρά με τη ζirkονία, με τη χρήση ενός προστατευτικού στρώματος YDC υπάρχει εξισορρόπηση του προβλήματος. Παρόμοια και το LSC, δεν αντιδρά με ηλεκτρολύτες δημήτριας και έχει παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής.

Επίσης, έχει παρουσιάσει υψηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης από την LSC και έτσι η αντίσταση αυξάνει ραγδαία όταν η θερμοκρασία μειώνεται.

Είναι γεγονός ότι παρατηρούνται βελτιώσεις χρησιμοποιώντας άλλες καθόδους λανθανίου όμως εισάγονται άλλα ζητήματα επιπρόσθετα στην ασυμβατότητά τους με τη ζirkονία. Πιο λεπτομερώς, η LSMC έχει επιδείξει αυξημένη ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα έναντι της LSM αν και εμφανίστηκαν προβλήματα σχετικά με την ασυμβατότητα του θερμικού συντελεστή με την YSZ. Η LSCN έχει παρουσιάσει καλή απόδοση συνδυαζόμενη με GDC παρά την ραγδαία αύξηση της αντίστασης σε θερμοκρασίες κάτω από 800°C και την αμφισβήτηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητάς του. Το LSFN υλικό είναι υποψήφιο για κυψελίδα χαμηλής θερμοκρασίας και παρουσιάζει σταθερότητα μέχρι τους 1400°C. Ο Chiba ερεύνησε τη χρήση του LNF στην κάθοδο και βρήκε μια καλύτερη συμβατότητα θερμικής διαστολής με την YSZ από αυτή του LSM. Επίσης βρήκε ότι το LNF εμφανίζει τρεις φορές την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της LSM στους 800°C. Το LCM έχει βρεθεί ότι είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και ότι έχει συμβατό συντελεστή θερμικής διαστολής με την YSZ. Τέλος, το LSCu έχει δειχθεί ότι δεν

αντιδρά με την YSZ, έχει άριστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και μικρή πόλωση καθόδου η οποία είναι περισσότερες από οκτώ φορές χαμηλότερη της LSM σε παρόμοιες συνθήκες.

Η χρήση των LNC, LSAF, LSCNCu, και LSFNCu δεν παρουσίασε βελτιώσεις. Επιπρόσθετα, η χρήση των υλικών πρασεοδυμίου αντί λανθανίου στις SOFC καθόδους έχει να επιδείξει μειωμένη πόλωση στις καθόδους και επιτρέπει υψηλότερες καταλυτικές δράσεις. Πιο ειδικά, το PCM έχει παρουσιάσει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλότερο δυναμικό καθόδου, χαμηλή αντιδραστικότητα με την YSZ και μια πιο συγκρίσιμη θερμική διαστολή με την YSZ. Το PSM βρέθηκε να αντιδρά προς σχηματισμό $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ή SrZrO . Ο Kostogloudis [25] ανακάλυψε ότι από τα υλικά ντοπαρίσματος πρασεοδυμίου συνδυαζόμενα με LSGM ηλεκτρολύτη, το κοβάλτιο διαχέεται καλύτερα και το ακολουθεί ο σίδηρος και έπειτα το μαγγάνιο.

Οι κάθοδοι στροντίου περιλαμβάνουν τα SSC, NSC και BSCCu. Ειδικότερα, το SSC εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από την LSM, παρόμοια απόδοση με την LSCF και είναι ιδιαίτερα συμβατό με το GDC και το LSGM. Ένα μειονέκτημα της SSC καθόδου είναι ότι δεν λειτουργεί τόσο καλά όσο το GDC και το NSC και αντιδρά με την YSZ και την SSZ σε θερμοκρασίες άνω των 900°C . Επίσης το σαμάριο είναι πολύ ακριβό υλικό.

Τα υλικά γαδολίνας περιλαμβάνουν τα GSC και GSM. Το GSC είναι πολλά υποσχόμενο υλικό για κυψελίδες SOFC χαμηλότερης θερμοκρασίας επειδή έχει τις μικρότερες πιθανότητες ανεπιθύμητης αντίδρασης με το GDC. Το GDC εμφανίζει φαινόμενα υπέρτασης στους 800°C κοντά μία τάξη μεγέθους κάτω από αυτή του LSM στους 1000°C . Έχει δειχθεί ότι όσο αυξάνεται το περιεχόμενο των υλικών στροντίου, το GSC αντιδρά πιο έντονα με την YSZ για να σχηματίσει SrZrO_3 . Αν το περιεχόμενο των υλικών στροντίου εξαλειφθεί, η SrZrO_3 αντίδραση αποφεύγεται. Όμως σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C ο σχηματισμός $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ προκαλεί προβλήματα. Μια άλλη κάθοδος γαδολίνας είναι η GSM η οποία δεν αντιδρά με το GDC όμως αντιδρά με την YSZ. Ο συντελεστή θερμικής διαστολής ταιριάζει καλύτερα με την YSZ και το GDC από ότι με το LSC και αυξάνει με την αύξηση του περιεχομένου σε Sr υλικών.

Οι κάθοδοι ύττριας περιλαμβάνουν τα YSCF, YCCF και YBCu. Η YSCF κάθοδος εμφανίζει δυναμικό σε ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών ($\sim 800^\circ\text{C}$) SOFC με SDC. Η YSCF έχει χαμηλότερη υπέρταση από την LSC (παρά την ανεπιθύμητη αντίδραση με την YSZ). Η YCCF ανάγει τα ιόντα του οξυγόνου καλύτερα

συγκρινόμενη με τη LSM αν και αντιδρά με την YSZ. Κλείνοντας, η YBCu κάθοδος παρουσιάζει χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης με δυναμικό στις χαμηλής θερμοκρασίας fuel cells, χωρίς όμως να έχουν διεξαχθεί σημαντικές μελέτες σχετικά με αυτήν την κάθοδο [5].

Πίνακας 3. 2 Παραδείγματα υλικών για καθόδους [5].

| Example cathode materials | |
|------------------------------|---|
| Acronym | Representative chemical formulas |
| Lanthanum cathodes | |
| LSM | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.8$) |
| LSF | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.8$) |
| LSC | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.6-0.8$) |
| LSCF | $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.4, y \sim 0.2$) |
| LSMC | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8$) |
| LSMCr | $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.9}\text{Mn}_y\text{Cr}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.7, y \sim 0.95$) |
| LCM | $\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.5$) |
| LSCu | $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ ($x \sim 0.2$) |
| LSFN | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.8, y = 0.8$) |
| LNF | $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.4$) |
| LSCN | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.6, y \sim 0.98$) |
| LBC | $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.4$) |
| LNC | $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.4$) |
| LSAF | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Al}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.2$) |
| LSCNCu | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.05$) |
| LSFNCu | $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.05$) |
| LNO | LaNiO_3 |
| Gadolinium cathodes | |
| GSC | $\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$) |
| GSM | $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3-0.6$) |
| Yttria cathodes | |
| YSCF | $\text{Y}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($y = 0.7, x \sim 0.3-0.8$) |
| YCCF | $\text{Y}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.2, y \sim 0.1-0.7$) |
| YBCu | $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ |
| Strontium cathodes | |
| SSC | $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$) |
| NSC | $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$) |
| BSCCu | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ |
| Praseodymium cathodes | |
| PSM | $\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.65$) |
| PCM | $\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.7$) |
| PBC | $\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$) |

3.5.1δ Σχεδιασμός διασύνδεσης (*interconnect design*)

Σε μία συστοιχία κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC, διασύνδεση καλείται η ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ της ανόδου της μιας και της καθόδου της γειτονικής κυψελίδας, και λειτουργεί ως φυσικό φράγμα για την προστασία του υλικού της καθόδου από το αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου στην πλευρά της ανόδου, και ισοδύναμα προστατεύει το υλικό της ανόδου από το οξειδωτικό περιβάλλον της καθόδου.

Οι σχεδιαστικές απαιτήσεις των διασυνδέσεων είναι [5]:

- Αντίσταση στις υψηλής θερμοκρασίας αναγωγές και οξειδώσεις (ταυτόχρονη έκθεση σε καύσιμο και οξειδωτικό αέριο).
- Σταθερότητα κάτω από πολλαπλές ροές χημικών αερίων.
- Πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Υψηλή πυκνότητα.
- Υψηλή αντίσταση σε ερπυσμό για τα SOFC επίπεδου σχεδιασμού (*planar*).
- Καλή θερμική αγωγιμότητα.
- Μικρή διαπερατότητα για το οξυγόνο και το υδρογόνο για την ελαχιστοποίηση της απευθείας ανάμιξης του οξυγόνου και του καυσίμου κατά τη λειτουργία του κελιού.
- Σταθερότητα φάσεων κάτω από ένα εύρος θερμοκρασιών.
- Ανθεκτικότητα στη δηλητηρίαση από θείο και στην οξείδωση.
- Υλικά και κατεργασίες παραγωγής χαμηλού κόστους
- Συμβατή θερμική διαστολή με τα υπόλοιπα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας ώστε να ελαχιστοποιούνται οι θερμικές τάσεις κατά την έναυση και παύση της λειτουργίας της συστοιχίας .

Οι διασυνδέσεις διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις διασυνδέσεις που κατασκευάζονται από κεραμικά υλικά και αυτές που κατασκευάζονται από μεταλλικά. Η έρευνα και στις δύο γεωμετρίες των SOFC (επίπεδη και κυλινδρική), που είναι προσανατολισμένη στην ελάττωση των θερμοκρασιών λειτουργίας, υπολογίζει σε μείωση του κόστους των διασυνδέσεων. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος είναι η χρήση φθηνών και αναγνωρισμένων πλέον διασυνδέσεων κάτω από τους

900°C έναντι των πιο ακριβών περοβσκιτικών υλικών χρωμίου ή των μεταλλικών διασυνδέσεων με περοβσκιτικές επικαλύψεις. Είναι αναγκαίο για τους περοβσκίτες να παρέχουν επαρκή αντίσταση στην οξείδωση πάνω από τους 900°C.

Ανάμεσα στα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα SOFCs, το ντοπαρισμένο *lanthanum chromate* (LaCrO_3) είναι η πιο συνηθισμένη επιλογή. Τα στοιχεία ντοπαρίσματος του LaCrO_3 μπορεί να περιλαμβάνουν κοβάλτιο, σίδηρο, νικέλιο, μαγνήσιο, χαλκό, στρόντιο, ασβέστιο και βανάδιο. Πολλές φορές, προστίθενται ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός, το παλλάδιο, το ασήμι και η πλατίνα αν και αυτά τα υλικά παρουσιάζουν αστάθεια σε θερμοκρασίες άνω των 800°C που μπορεί να είναι επιβλαβή για μακροπρόθεσμη λειτουργία. Γενικά τα προβλήματα που εμφανίζουν αυτού του είδους οι διασυνδέσεις σχετίζονται με υψηλό κόστος, δυσκολίες σύντηξης και σκεβρώματος με πιθανό σπάσιμο των σφραγισμάτων.

Ο Yang [26] χώρισε τα μεταλλικά κράματα σε 5 ομάδες:

- ✓ Κράματα χρωμίου
- ✓ Ανοξειδωτοί φερριτικοί χάλυβες
- ✓ Ανοξειδωτοί ωστενιτικοί χάλυβες
- ✓ Υπερκράματα σιδήρου (*iron super alloys*)
- ✓ Υπερκράματα νικελίου (*nickel super alloys*)

Χρησιμοποιούνται μεταλλικές διασυνδέσεις με ή χωρίς τη χρήση επικαλύψεων. Όταν συγκρίνονται με τη χρήση κεραμικών υλικών, οι μεταλλικές διασυνδέσεις είναι πιο ισχυρές, κατασκευάζονται ευκολότερα, έχουν υψηλότερες θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηδενική ιοντική αγωγιμότητα όμως ο συντελεστής θερμικής διαστολής εμφανίζεται να είναι υψηλότερος από τα περισσότερα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας. Επίσης τα κεραμικά παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας της οξείδωσης των μεταλλικών διασυνδέσεων στην πλευρά της καθόδου.

Πίνακας 3. 3 Παραδείγματα κραμάτων με βάση το σίδηρο[51].

Nominal compositions of iron-based alloys

| Alloy | Concentration (wt%) | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|-------|--|-------|---|----------|---------|-------|-------|-----|------|
| | Fe | Cr | Mn | Mo | W | Si | Al | Ti | Y | Zr | La |
| Fe-10Cr | Bal | 10 | ≤0.02 | | | <0.1 | | | | | |
| 1.4724 | Bal | 13 | | | | | 1 | | | | |
| SUS 430 | Bal | 16-17 | 0.2-1.0 | | | 0.4-1.0 | ≤0.2 | | | | |
| Fe-17Cr-0.2Y | Bal | 17 | | | | | | | 0.2 | | |
| 1.4016 | Bal | 17 | | | | | | | | | |
| Ferrotherm (1.4742) | Bal | 17-18 | 0.3-0.7 | | | 0.8-0.9 | 0.9-1.0 | | | | |
| Fe-18Cr-9W | Bal | 18 | | | 9 | | | | | | |
| Fe-20Cr-7W | Bal | 20 | | | 7 | 0.3 | 0.6 | | | 0.3 | |
| Fe-20Cr | Bal | 20 | <0.02 | | | <0.1 | | | | | |
| ZMG 232 | Bal | 21-22 | 0.5 | | | 0.4 | 0.1-0.2 | | | 0.2 | 0.04 |
| AL 453 | Bal | 22 | 0.3 | | | 0.3 | 0.6 | 0.02 | | | 0.1 |
| Fe22CrMoTiY | Bal | 22 | 0.1 | 2 | | <0.05 | <0.05 | 0.3 | 0.4 | | |
| 1.4763(446) | Bal | 24-26 | 0.7-1.5 | ≤0.05 | | 0.4-1 | | <0.05 | | | |
| FeCrMn(LaTi) | Bal | 16-25 | ? | | | | | ? | | | ? |
| Fe-Cr-Mn | Bal | 16-25 | ? | | | | | | | | |
| Fe-25Cr-DIN 50049 | Bal | 25 | 0.3 | | | 0.7 | | 0.01 | | | |
| Fe-25Cr-0.1Y-2.5Ti | Bal | 25 | | | | | | 2.5 | 0.1 | | |
| Fe-25Cr-0.2Y-1.6Mn | Bal | 25 | 1.6 | | | | | | 0.2 | | |
| Fe-25Cr-0.4La | Bal | 25 | | | | | | | | | 0.4 |
| Fe-25Cr-0.3Zr | Bal | 25 | | | | | | | | 0.3 | |
| Fe26CrTiY | Bal | 26 | 0.1 | <0.02 | | <0.05 | <0.05 | 0.3 | 0.4 | | |
| Fe26CrTiNbY | Bal | 26 | Composition not provided, but presumably same as Fe26CrTiY with Nb | | | | | | | | |
| Fe26CrMoTiY | Bal | 26 | 0.1 | 2 | | <0.05 | <0.05 | 0.3 | 0.3 | | |
| E-Brite | Bal | 26-27 | ≤0.1 | 1 | | 0.03-0.2 | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.01 | | |
| Al29-4C | Bal | 27 | 0.3 | 4 | | 0.3 | | ? | | | |
| Fe-30Cr | Bal | 30 | <0.02 | | | <0.1 | | | | | |

Symbol "?" indicates element is present, but concentration is not specified.

Πίνακας 3. 4 Παραδείγματα κραμάτων με βάση το νικέλιο [51].

Nominal compositions of nickel-based alloys

| Alloy | Concentration (wt%) | | | | | | | | | |
|----------------------|---------------------|-------|-----|-----|---------|-----|-----|---------|---------|------|
| | Ni | Cr | Fe | Co | Mn | Mo | Nb | Ti | Si | Al |
| Inconel 600 | Bal | 14-16 | 6-9 | | 0.4-1 | | | 0.2-0.4 | 0.2-0.5 | 0.2 |
| ASL 528 | Bal | 16 | 7.1 | | 0.3 | | | | 0.3 | 0.2 |
| Haynes R-41(Rene 14) | Bal | 19 | 5 | 11 | 0.1 | 10 | | 3.1 | 0.5 | 1.5 |
| Inconel 718 | Bal | 22 | 18 | 1 | 0.4 | 1.9 | | | | |
| Haynes 230 | Bal | 22-26 | 3 | 5 | 0.5-0.7 | 1-2 | | | | 0.3 |
| Hastelloy X | Bal | 24 | 19 | 1.5 | 1.0 | 5.3 | | | | |
| Inconel 625 | Bal | 25 | 5.4 | 1.0 | 0.6 | 5.7 | | | | |
| Nicrofer 6025HT | Bal | 25 | 9.5 | | 0.1 | 0.5 | | | 0.5 | 0.15 |
| Hastelloy G-30 | Bal | 30 | 1.5 | 5 | 1.5 | 5.5 | 1.5 | 1.8 | 1 | |

Πίνακας 3. 5 Παραδείγματα κραμάτων με βάση το χρώμιο [51].

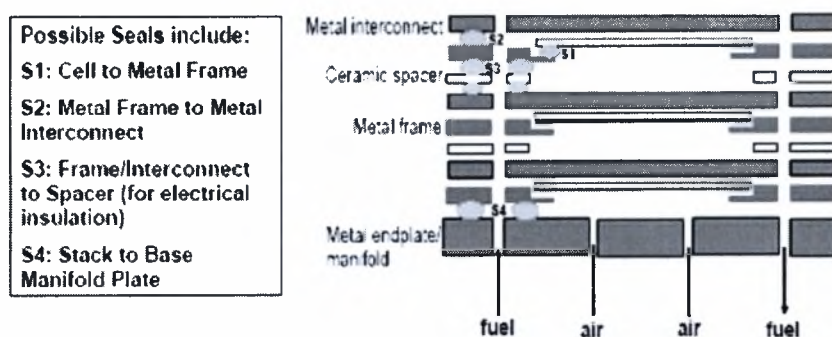
Nominal compositions of chromium-based alloys

| Alloy | Concentration (wt%) | | | | | |
|---|---------------------|----|-----|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| | Cr | Fe | Ti | Y ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | CeO ₂ |
| Ducrolloy (Plansee) Cr-5Fe-1Y ₂ O ₃ | Bal | 5 | | 1.0 | | |
| Cr-5Fe-1.3La ₂ O ₃ | Bal | 5 | | | 1.3 | |
| Cr-5Fe-0.5CeO ₂ | Bal | 5 | | | | 0.5 |
| Cr-5Fe-0.3Ti-0.5Y ₂ O ₃ | Bal | 5 | 0.3 | 1.0 | | |
| Cr-5Fe-0.3Ti-1Y ₂ O ₃ | Bal | 5 | 0.3 | 0.5 | | |
| Cr-5Fe-0.3Ti-0.5CeO ₂ | Bal | 5 | 0.3 | | | 0.5 |

3.5.1ε Σχεδιασμός στεγανοποιητών- σφραγισμάτων (seal design)

Σε SOFCs επίπεδης γεωμετρίας, τα *seals* προσδένουν την κυψελίδα με τις διασυνδέσεις, ασφαλίζουν την κυψελίδα από πιθανές διαρροές, αποτρέπουν την ανάμειξη του καύσιμου με το οξειδωτικό. Οι σχεδιαστικές απαιτήσεις των σφραγισμάτων είναι οι ακόλουθες [5]:

- Να είναι ηλεκτρικά μονωτικά
- Να έχουν χαμηλό κόστος
- Να έχουν συμβατότητα θερμικής διαστολής με τα υπόλοιπα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας
- Να είναι χημικά και φυσικά σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες
- Να είναι αεροστεγή
- Να είναι χημικά συμβατά με τα υπόλοιπα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας
- Να παρέχει μηχανική σύνδεση μεγάλης αντοχής



Σχήμα 3. 16 Πιθανές θέσεις seals [3].

Ο Steele [27] χώρισε τα είδη των *seals* σε τρεις κατηγορίες:

- ✓ *Rigid-bonded seals*
- ✓ *Compressive seals*
- ✓ *Compliant-bonded seals*

Η πρώτη κατηγορία είναι η πιο διαδεδομένη και τα *seals* κατασκευάζονται από γυαλί (*Pyrex*) ή υλικά από γυαλί-κεραμικό. Σήμερα, τα καλύτερα υποψήφια υλικά είναι από SiO_2 γυαλί. Ερευνητές στο Argonne National Laboratory [28] χρησιμοποίησαν $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-L}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ γυαλί. Ο Stevenson [27] σημειώνει ότι το γυαλί μπορεί να κατασκευαστεί με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά θερμικής διαστολής, επιτρέπει το ερμητικό σφράγισμα, είναι φθηνό υλικό και εύκολο στην κατεργασία. Παρόλα αυτά, το γυαλί είναι εύθραυστο, επιτρέπουν λίγες συμβατές επιλογές για τη θερμική διαστολή και χαρακτηρίζεται από καταστροφικές χημικές αλληλεπιδράσεις.

Τα *compressive* και *compliant-bonded seals* είναι λιγότερο διαδεδομένα. Τα *compressive seals* είναι γενικά *mica* σύνθετα με το πλεονέκτημα της ευκολίας κατασκευής. Όσον αφορά τα *compliant-bonded seals* παρουσιάζονται ως υποσχόμενα υλικά στεγανοποίησης για το μέλλον.

3.6 Καύσιμα για Κυψελίδες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων

3.6.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος, αν και είναι το ελαφρύτερο στοιχείο. Στην γη βρίσκεται κυρίως σε ενώσεις του όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες, ενώ σαν καθαρό στοιχείο υπάρχει μόνο σε ίχνη (0,00001%) στην ατμόσφαιρα. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους, αλλά λόγω της χαμηλής πυκνότητάς του, έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου, ταιριάζει επομένως σε εφαρμογές όπου το βάρος παρά ο όγκος έχει σημασία. Ακόμη, είναι υψηλής δραστηριότητας και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος μορφών καύσης. Εάν δε έχει παραχθεί από το νερό, τότε μπορεί να καεί χωρίς εκπομπές ρύπων. Σήμερα όμως, δεν αποτελεί επίλεκτο ενεργειακό φορέα γιατί παρουσιάζει και μειονεκτήματα. Πρέπει να παραχθεί κάνοντας χρήση κάποιας άλλης μορφής ενέργειας, είναι δύσκολο να αποθηκευθεί σε

μορφή με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και γενικά θεωρείται άδικα πιο επικίνδυνο από τα συμβατικά καύσιμα.

Οι κυριότερες εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι:

- η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό
- η μερική οξείδωση – αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων ή κάρβουνου
- η ηλεκτρόλυση του νερού

Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία και εκλύονται συνεπώς αέρια του «θερμοκηπίου». Το πρόβλημα της ρύπανσης υφίσταται και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Όταν όμως η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, τότε κατά τη παραγωγή του δεν εκλύονται ρύποι.

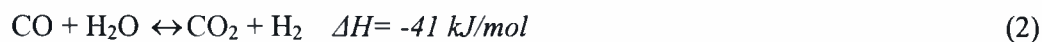
Μέχρι σήμερα το υδρογόνο έχει κυρίως βιομηχανική χρήση ενώ οι ενεργειακές χρήσεις του αποτελούν ελάχιστο ποσοστό. Η βιομηχανία αμμωνίας καταναλώνει το 50% του παραγόμενου υδρογόνου και τα διυλιστήρια το 37%. Σημαντικές καταναλώσεις έχει και η βιομηχανία τροφίμων (υδρογόνωση ελαίων).

Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτικό καύσιμο σε πλήθος (κατάλληλα τροποποιημένων) τεχνολογιών καύσης όπως καταλυτικούς καυστήρες, λέβητες αερίου, αεριοστροβίλους και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η καύση του υδρογόνου παράγει νερό αλλά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών καύσης, παράγονται και οξείδια του αζώτου [49].

4.6.2 Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από το μεθάνιο (CH_4), το οποίο παραμένει σε αέρια κατάσταση εκτός εάν αποθηκευτεί κάτω από κρυογονικές συνθήκες. Εξαιτίας του υψηλού κόστους της κρυογονικής αποθήκευσης, υιοθετήθηκε η χρήση του συμπιεσμένου φυσικού αερίου (CNG). Το φυσικό αέριο έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές ως ένα υποσχόμενο καύσιμο για SOFC, αφού η θερμοκρασία λειτουργίας των SOFCs επιτρέπει την καταλυτική ενεργοποίηση της διάσπασης του μεθανίου. Από αυτή την άποψη αλλά και εξαιτίας εκτεταμένων μελετών σχετικά με

την ανάπτυξη καταλυτών για την ενεργοποίηση του μεθανίου, το φυσικό αέριο υπήρξε το πρώτο καύσιμο που μελετήθηκε ερευνητικά σε κυψελίδες υψηλής θερμοκρασίας όπως τα SOFCs. Η έρευνα σε αυτό το πεδίο έχει δείξει ότι οι χαμηλού κόστους καταλύτες υποστηριζόμενοι με νικέλιο παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης του μεθανίου. Η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό είναι πρακτικά ένας συνδυασμός των αντιδράσεων :



όπου η προς τα δεξιά αντίδραση (1) χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση. Σε αντίθεση η αντίδραση (2) ευνοείται από χαμηλή θερμοκρασία και δεν επηρεάζεται από αλλαγές στην πίεση.

Τα μειονεκτήματα της χρήσης του μεθανίου σχετίζονται με το υψηλό κόστος μεταφοράς και διαχείρισής του. Επίσης, η υψηλή εξάρτηση από το φυσικό αέριο αφορά πολλές κυβερνήσεις από την οικονομική αλλά και από την περιβαλλοντική σκοπιά, αφού τα αέρια που απελευθερώνονται από την καύση του μεθανίου συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Εξαιτίας αυτών των δυσκολιών οι ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στη χρήση εναλλακτικών υγρών καυσίμων όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη [49].

3.6.3 Μεθανόλη

Η καθαρή μεθανόλη, CH_3OH , είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού στους $65,15^\circ\text{C}$ (1 atm) και πυκνότητα $0,7914 \text{ g/cm}^3$ (στους 20°C). Συχνά αποκαλείται ως *wood alcohol* επειδή παραδοσιακά παρασκευάζεται από την πυρόλυση του ξύλου. Η σημερινή παραγωγή της γίνεται αποκλειστικά από τη σύνθεση από ένα κατάλληλο μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου με την παρουσία καταλύτη σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία:



Παρά το γεγονός ότι το μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα-υδρογόνου μπορεί να παραχθεί από διάφορες πηγές, αυτή που προτιμάται είναι του μεθανίου μέσω της

αντίδρασης (1) (Βλέπε §4.4.2). Εξαιτίας αυτής της εξάρτησης από τα αποθέματα φυσικού αερίου, η μεθανόλη συνοδεύεται με τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα του φυσικού αερίου, είναι πιο ακριβό ανά Joule ενέργειας και συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η ευκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του. Τα προβλήματα ασφαλείας είναι επίσης σημαντικά λόγω της υψηλής της τοξικότητας. Οι πιο διαδεδομένοι καταλύτες για την αναμόρφωση της μεθανόλης με ατμό είναι αυτοί που περιέχουν χαλκό, από τη στιγμή που ο χαλκός έχει βρεθεί να παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα στο υδρογόνο [49].

3.6.4 Αιθανόλη

Η καθαρή αιθανόλη, C_2H_5OH , είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού στους $78^\circ C$ (1 atm) και πυκνότητα $0,789 \text{ g/cm}^3$ ($20^\circ C$). Η αιθανόλη παράγεται με σακχαροποίηση/ζύμωση βιομάζας που προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. γλυκό σόργο), γεωργικά λιγνοκυτταρινούχα υποπροϊόντα (π.χ. στελέχη αραβοσίτου), οργανικό φορτίο αστικών λυμάτων και άλλα. Εξαιτίας της διαθεσιμότητάς της βιοαιθανόλης στη φύση, θεωρείται ως ένα εναλλακτικό καύσιμο με θετικό αντίκτυπο στην οικονομία αλλά και στο περιβάλλον. Η καύση της αιθανόλης παράγει τα προϊόντα ακριβώς που απαιτούνται από τη φύση προκειμένου να ανασυνθέσει τα μόρια της αιθανόλης μέσω της φωτοσύνθεσης και για αυτό το λόγο η καθαρή συμβολή CO_2 στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι αμελητέα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, προτείνεται η λύση της αιθανόλης ως βιοκαύσιμο για απευθείας τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων και μελετάται διεξοδικά στην παράγραφο §3.7.

3.6.5 Βενζίνη

Η χρήση της βενζίνης στις μηχανές εσωτερικής καύσης *Otto* είναι η πιο αξιοπρόσεκτη τεχνολογική επιλογή στον τομέα των μεταφορών κατά τη διάρκεια του 2^{ου} μισού του 20^{ου} αιώνα. Η βενζίνη είναι μια εξαντλούμενη πηγή ενέργειας. Αν και η χρήση της στις κυψελίδες καυσίμου είναι σχετικά αντιφατική εξαιτίας οικονομικών, περιβαλλοντικών και κυβερνητικών ζητημάτων, η υπάρχουσα υποδομή στη διανομή και διαχείριση της βενζίνης την καθιστά ως υποψήφιο καύσιμο για την τροφοδοσία ΗΣΚ [49].

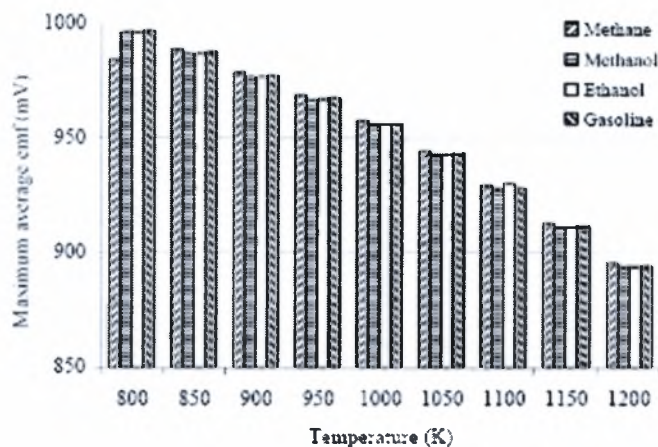
3.7 Η επιλογή της αιθανόλης

Στα πλαίσια της υποκατάστασης του πετρελαίου στην προσπάθεια μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου και περιορισμού των εισαγωγών υγρών καυσίμων, η Ε.Ε. θέτει σαν στόχο την άμεση χρήση των βιοκαυσίμων. Πράγματι σύμφωνα με τη διακήρυξη του “Altener” επιδιώκεται υποκατάσταση των υγρών-συμβατικών καυσίμων από βιοκαύσιμα σε ποσοστό 5% έως το 2005.

Επιπλέον η αξιοποίηση της βιομάζας, ιδιαίτερα μάλιστα των βιοκαυσίμων, σαν πηγή ενέργειας, δίνει μια νέα σημαντική διάσταση και στο μέλλον της γεωργίας. Από τα διαθέσιμα στοιχεία, η συμφωνία της “GATT” και από αυτήν απορρέουσα νέα Κ.Α.Π. (Κοινή Αγροτική Πολιτική) της Ε.Ε., αναμένεται να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα διάθεσης των αγροτικών προϊόντων, που προορίζονται για διατροφή και παραγωγή βιομηχανικών πρώτων υλών. Οι προβλέψεις είναι ότι 150 εκατ. στρέμματα γόνιμων και άλλα τόσα στρέμματα περιθωριακών εκτάσεων, πρόκειται να περιέλθουν σε αγρανάπωση, εάν οι εκτάσεις αυτές δεν χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον για την αξιοποίηση της βιομάζας και την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στις περιθωριοποιημένες εκτάσεις η Ε.Ε. διαθέτει σημαντικά χρηματικά ποσά, γεγονός που υπογραμμίζει τη σημασία που δίνει στο θέμα αυτό.

Η μεγάλης κλίμακας αξιοποίηση της βιομάζας αγροτικής προέλευσης για παραγωγή ενέργειας, αναμένεται να είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή τα επόμενα χρόνια λόγω του πλεονάσματος στην παραγωγή αγροτικών προϊόντων, κυρίως φρούτων, τα οποία κατ’ εξοχήν ενδείκνυνται διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων και της βελτιστοποίησης της τεχνολογίας αξιοποίησης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας για παραγωγή σακχάρων, μέσω της διεργασίας της υδρόλυσης. Επιπλέον, εξαιτίας της μείωσης του κόστους της πρώτης ύλης το οποίο συνδέεται με την ενθάρρυνση της “απόσυρσης” γεωργικής γης. Η γεωργική αυτή γη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άλλες καλλιέργειες οι οποίες δεν σχετίζονται με την παραγωγή τροφίμων.

Η αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, θα έχει σημαντικές θετικές επιπτώσεις στην οικονομία λόγω των νέων χρήσεων γης στην Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση, της στήριξης του γεωργικού εισοδήματος και ανάπτυξης νέων σχέσεων γεωργίας-βιομηχανίας και τέλος, εξαιτίας της τοπικής και περιφερειακής ανάπτυξης, ιδιαίτερα σε προβληματικές περιοχές καθώς και απομακρυσμένες περιοχές, όπως τα νησιά του Αιγαίου.



Σχήμα 3. 17 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης HEΔ συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα [29]

Στη συνέχεια δίδονται ορισμένα στοιχεία σχετικά με την παραγωγή και τα πλεονεκτήματα χρήσης της βιοαιθανόλης. Η επικρατούσα άποψη για τη βιοαιθανόλη είναι ότι αναμένεται να παίζει για πολλές δεκαετίες, όλο και σημαντικότερο ρόλο στην εξασφάλιση επάρκειας καυσίμων, για τους εξής λόγους:

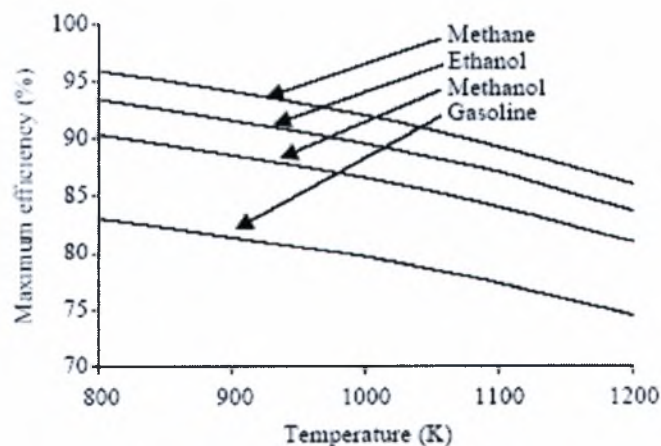
- ✓ Μπορεί εύκολα να παραχθεί σε περιοχές που διαθέτουν ή παράγουν ζάχαρα, άμυλο και κυτταρινούχες ουσίες, αποκεντρώνοντας έτσι την παραγωγή και διάθεση των καυσίμων.
- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είτε ως έχει, είτε σε πρόσμιξη με τα συμβατικά καύσιμα στους βενζινοκινητήρες και πετρελαιοκινητήρες.
- ✓ Μίγματα βιοαιθανόλης μέχρι 25% με βενζίνη και μέχρι 15% με πετρέλαιο χρησιμοποιούνται χωρίς μετατροπή του κινητήρα, ενώ σκέτη βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται σε βενζινοκινητήρες με μικρές μετατροπές καθώς και σε κινητήρες σύγχρονης τεχνολογίας. Υπάρχουν τέλος τα λεγόμενα οχήματα ευέλικτου καυσίμου (FFV, Flexible Fuel Vehicles), που μπορούν να κινηθούν με μίγμα βενζίνης-αλκοόλης, σε οποιαδήποτε αναλογία.
- ✓ Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες, αντί του πετρελαίου τύπου “diesel”, αναμειγνύομενη με ειδικό πρόσθετο, που συμβάλλει στην ευκολία έναρξης καύσης (αυτανάφλεξη με συμπίεση).

- ✓ Χρησιμοποιείται είτε αναμειγνύομενη ως έχει, είτε μετά από παραγωγή του πρόσθετου ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), για αντικατάσταση του τοξικού μολύβδου στην αύξηση των οκτανίων της βενζίνης (αμόλυβδη).
- ✓ Το ενεργειακό ισοζύγιο παραγωγής της είναι πολύ υψηλό.
- ✓ Είναι καθαρότερο καύσιμο από τα αντίστοιχα συμβατικά, μειώνοντας πολλές εκπομπές, όπως αυτές του “CO₂”, “PBO”, “SO₂”, “CO”, “NO_x”, πτητικών υδρογονανθράκων κ.λ.π..
- ✓ Τα υποπροϊόντα, που λαμβάνονται κατά την παραγωγή της βιοαιθανόλης, έχουν μεγάλη οικονομική αξία, χρησιμοποιούνται δε για καύση σε λέβητες, παραγωγή βιοαερίου, σαν λίπασμα ή ζωοτροφή και στη χημική βιομηχανία, μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος παραγωγής.
- ✓ Η παραγόμενη ανά στρέμμα ή εκτάριο ποσότητα βιοαιθανόλης, συγκριτικά με άλλα βιοκαύσιμα, είναι πολύ μεγαλύτερη, επιτυγχάνεται δε σε πολλές περιπτώσεις με μηδενικές ή μειωμένες αζωτούχες λιπάνσεις, οι οποίες είναι ενεργοβόρες και ρυπογόνες.
- ✓ Το κόστος παραγωγής μειώνεται με ταχύτατους ρυθμούς, αναμένεται δε το χρονικό διάστημα 2005-2010 να εξισωθεί με την αναμενόμενη τιμή διάθεσης των συμβατικών καυσίμων, που τοποθετείται με τις πλέον συντηρητικές προβλέψεις στα 28\$ ανά βαρέλι καυσίμου (πετρελαίου).
- ✓ Υπάρχει σημαντικότερη εμπειρία σαν καύσιμο μεταφορών, η οποία ξεκινάει από το 1901 και φτάνει στις ημέρες μας, με ευρύτατη χρήση βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο στη Βραζιλία (καλύπτει το 60% των καυσίμων μεταφορών) και με τη συνεχώς αυξανόμενη χρήση της στις ΗΠΑ. Προέλευσης κυρίως καλαμποκιού, οι οποίες στοχεύουν το έτος 2000 να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών με βιοαιθανόλη.
- ✓ Οι μεταγγίσεις και οι χειρισμοί είναι ταχύτεροι και οι κίνδυνοι ατυχημάτων και πυρκαγιών είναι κατά πολύ μειωμένοι, έναντι της βενζίνης και του πετρελαίου.
- ✓ Οι ρυπάνσεις των υδάτων έχουν μικρής διάρκειας δυσμενή περιβαλλοντικά αποτελέσματα, που διαρκούν μερικές ώρες, ενώ εκείνες των πετρελαιοειδών διαρκούν μερικά έτη.
- ✓ Οι κίνδυνοι ρύπανσης των θαλασσών είναι ουσιαστικά ανύπαρκτοι, λόγω της παραγωγής και κατανάλωσης επί τόπου, δηλαδή κατά κανόνα η κατανάλωση

των βιοκαυσίμων συντελείται στον τόπο παραγωγής τους, μειώνοντας τις ανάγκες και τους κινδύνους μεταφοράς.

- ✓ Συμβάλει στην απεξάρτηση από ξένες ενεργειακές πηγές, οι οποίες βρίσκονται σε ασταθείς περιοχές του πλανήτη και στη συγκράτηση του αγροτικού πληθυσμού στις εστίες του.
- ✓ Συμβάλει στην ενίσχυση της περιφερειακής (αποκεντρωμένης) ανάπτυξης και στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στις αγροτικές περιοχές μιας χώρας
- ✓ Προσφέρει δυνατότητες αντιμετώπισης των προβλημάτων γεωργικών πλεονασμάτων και διαχείρισης χωματερών.
- ✓ Εξασφαλίζει σημαντικές προϋποθέσεις για εντατικοποίηση της γεωργίας, αυξάνοντας ταυτόχρονα και την οικονομική αποδοτικότητα των προς καλλιέργεια εκτάσεων.

Η Ελλάδα προβλέπεται το έτος 2005 να καταναλώνει καύσιμα μεταφορών που αντιστοιχούν σε ενεργειακό περιεχόμενο 8,4 Mtoe. Κατά συνέπεια εάν ανταποκριθεί στην επιδιωκόμενη από την Ε.Ε. αντικατάσταση των καυσίμων μεταφορών κατά 5%, τότε η χώρα πρέπει να παράγει βιοκαύσιμα, που αντιστοιχούν σε 400/500 Ktoe το έτος αυτό. Με την παραδοχή ότι, ανά στρέμμα, η ποσότητα βιοαιθανόλης, που μπορεί να παραχθεί, θα ανέλθει σε 500/600Kg ισοδύναμου πετρελαίου, τότε η έκταση που μπορεί να αξιοποιηθεί για το σκοπό αυτό θα ανέλθει περίπου σε 1,000,000 στρέμματα αρδευόμενης γης [48].



Σχήμα 3. 18 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης απόδοση συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα [29].

Η επιλογή της αιθανόλης ως καυσίμου τροφοδοσίας SOFC αποδεικνύεται πως είναι συμφέρουσα λόγω των υψηλών αποδόσεων μετατροπής αυτής που επιτυγχάνουν οι διατάξεις SOFC. Όταν όλες οι συμβατικές ηλεκτρογεννήτριες παρουσιάζουν απόδοση της τάξεως του 45%, η τεχνολογία SOFC είναι ικανή για εκμετάλλευση έως και 90% της θερμικής αξίας ενός καυσίμου. Με άλλα λόγια, εάν τα SOFC αναπτυχθούν σε ένα επίπεδο που η πραγματική τους επίδοση να πλησιάζει τη θεωρητική, τότε η χρήσιμη αξία κάθε καυσίμου (και της αιθανόλης) σχεδόν θα διπλασιαστεί. Επιπρόσθετα, η χρήση αιθανόλης σε SOFC μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας μετά την παραγωγή της, χωρίς απαιτήσεις υψηλής καθαρότητας που εμπλέκουν κόστη απόσταξης. Η αραίωση του φυσικού προϊόντος της παραγόμενης αιθανόλης, γίνεται συνήθως με ένα γραμμομοριακό λόγο νερού/αιθανόλης ανάμεσα σε 8.4 και 12 και μπορεί να υποβληθεί αμέσως στη διαδικασία της εξωτερικής αναμόρφωσης. Τα παραπροϊόντα της επεξεργασίας της αιθανόλης σε μια εφαρμογή μεγάλης κλίμακας αυτού του σεναρίου, μπορούν να πυροδοτήσουν εθνικές εξαγωγές προσφέροντας πρόσθετα έσοδα [29].

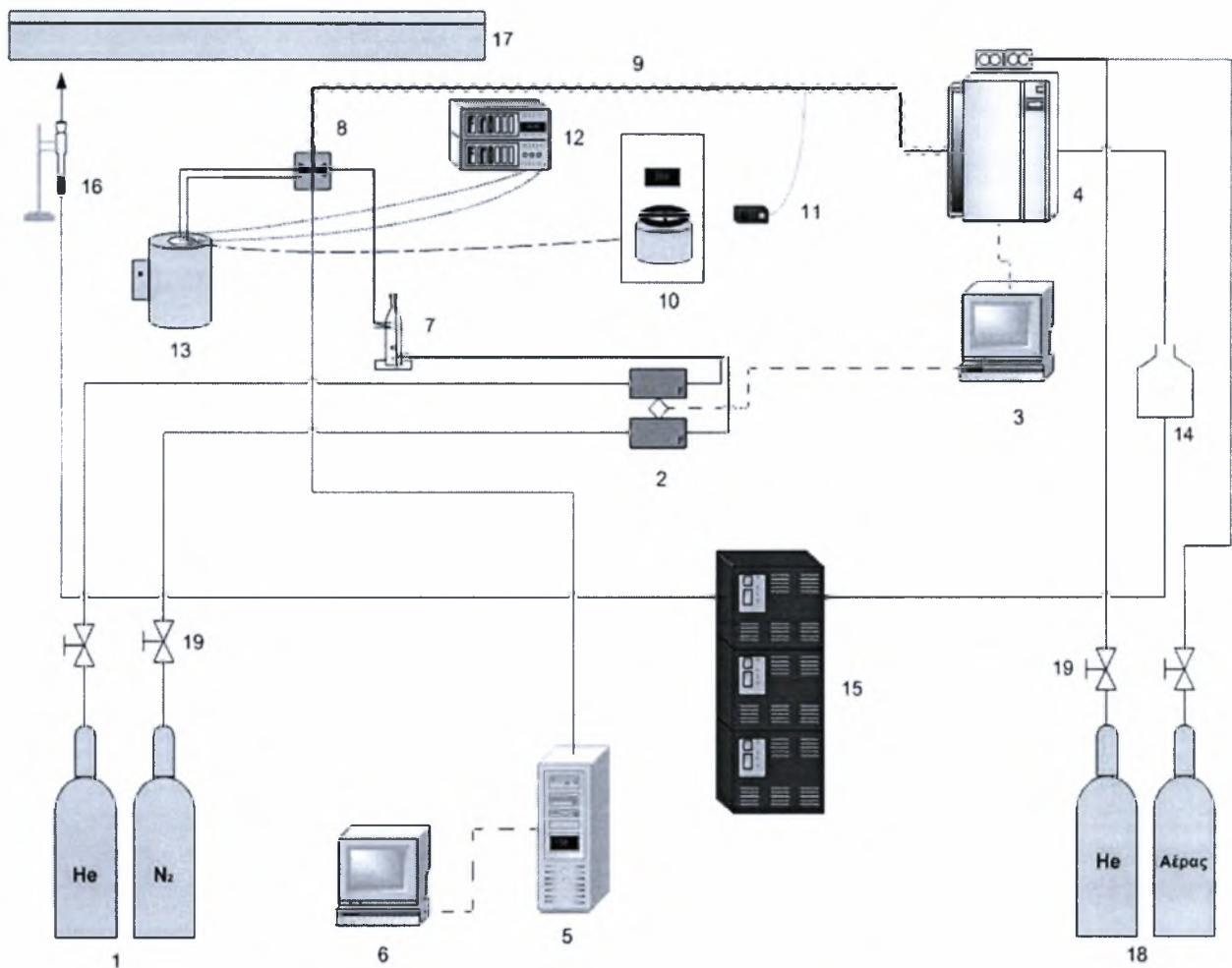
Κεφάλαιο 4ο

Πειραματική Διάταξη

| | |
|--|-----|
| 4.1 Εισαγωγή | 106 |
| 4.2 Σύστημα ροής των αερίων | 108 |
| 4.2.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers) | 108 |
| 4.2.2 Κορεστής..... | 111 |
| 4.2.3 Συμπυκνωτής..... | 113 |
| 4.2.4 Ροόμετρο φουσαλίδας..... | 113 |
| 4.3 Ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης | 114 |
| 4.3.1 Μετασχηματιστής - Θερμοστοιχείο – Θερμορρυθμιστής..... | 114 |
| 4.3.2 Θερμαντικός Μανδύας..... | 116 |
| 4.4 Αντιδραστήρας..... | 117 |
| 4.5 Το σύστημα ανάλυσης..... | 119 |
| 4.5.1 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph)..... | 119 |
| 4.5.2 Αναλυτές αερίων | 124 |
| 4.5.3.1 Ανάλυση H_2 | 125 |
| 4.5.3.2 Ανάλυση CO , CO_2 , CH_4 | 125 |
| 4.5.3 Φασματογράφος μάζας | 126 |

4.1 Εισαγωγή

Αυτό το κεφάλαιο είναι εισαγωγικό και προηγείται των πειραματικών αποτελεσμάτων. Περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και αναλύεται κάθε τμήμα αυτής. Πιο συγκεκριμένα, περιέχεται η απεικόνιση της πειραματικής διάταξης, το σύστημα ροής των αερίων, η ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης, το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων καθώς και η περιγραφή του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4. 1 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. Φιάλες αερίων τροφοδοσίας | 13. Σύστημα φούρνου-αντιδραστήρα |
| 2. Ψηφιακά ροόμετρα μάζας | 14. Συμπυκνωτής |
| 3. Η/Υ χειρισμού ροομέτρων & αέριου χρωματογράφου | 15. Αναλυτές αερίων |
| 4. Αέριος χρωματογράφος | 16. Ροόμετρο φυσαλίδας |
| 5. Φασματογράφος μάζας | 17. Απαγωγός |
| 6. Η/Υ χειρισμού φασματογράφου | 18. Φιάλες αερίων |
| 7. Κορεστής | 19. Διοδικές βαλβίδες αερίων |
| 8. Βαλβίδα Bypass | |
| 9. Θερμαντικός μανδύας σωληνώσεων (Heating wire) | |
| 10. Σύστημα θερμορυθμιστή-variatic | |
| 11. Τροφοδοτικό θερμαντικού μανδύα | |
| 12. Ποτενσιοστάτης-Γαλβανοστάτης | |

Τα βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα ακόλουθα:

1. Το σύστημα ροής των αερίων.
2. Η ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης.
3. Το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων.
4. Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης κλίνης.
5. Το σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.

Τα τμήματα αυτά, οι διάφορες συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι αρχές λειτουργίας τους παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

4.2 Σύστημα ροής των αερίων

Το σύστημα ροής των αερίων αποτελείται από τις εξής συσκευές και διατάξεις:

- Αέρια σε φιάλες υπό πίεση (~ 200 atm).
- Δίκτυο σωληνώσεων χαλύβδινων σωλήνων διαμέτρου 1/8".
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Digital Mass Flow Controllers).
- Διοδικές και τετραοδικές βαλβίδες για τη σωστή διανομή των αερίων.
- Κορεστή αερίων.
- Συμπυκνωτή ατμών.
- Ροόμετρο φυσαλίδας .
- Απαγωγό αερίων.

4.2.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers)

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ψηφιακά ροόμετρα μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers. Η χρήση ψηφιακών ροόμετρων αντί των κοινών αναλογικών εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στον χειρισμό τους και άμεση σύνδεση τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση της λειτουργίας και την αποθήκευση των αποτελεσμάτων τους με χρησιμοποίηση κατάλληλου λογισμικού.

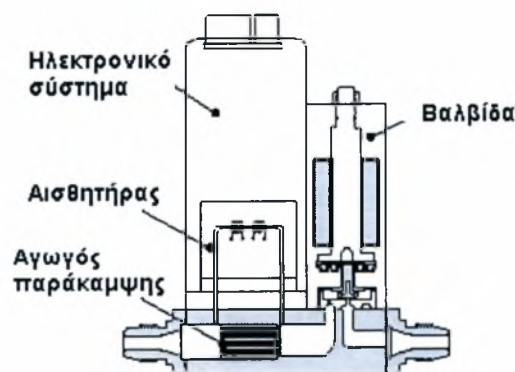


Σχήμα 4. 2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.

Ένα ψηφιακό ροόμετρο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, αποτελείται από δυο κύρια μέρη:

- α) Τον μετρητή της ροής της μάζας και
- β) Τον αναλογικό ρυθμιστή.

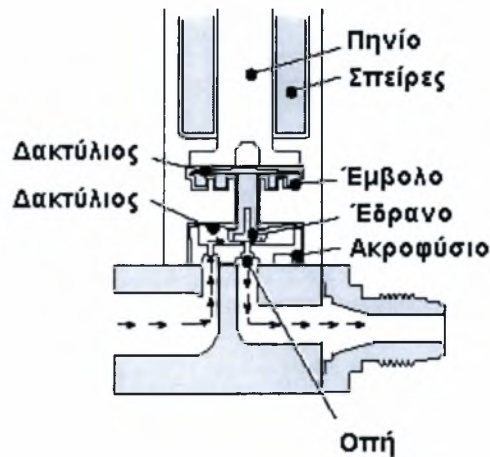
Ο μετρητής της ροής μάζας χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτηρίου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μετρητή μάζας ενισχύει το σήμα του αισθητήρα και ρυθμίζει την έξοδο του.



Σχήμα 4. 3 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.

Ο αναλογικός ρυθμιστής, ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4 που αποτελεί λεπτομέρεια του Σχήματος 4.3, αποτελείται από μία ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και

από το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα ανάλογα με την επιθυμητή ροή, έτσι ώστε να αυτή να επιτυγχάνεται.



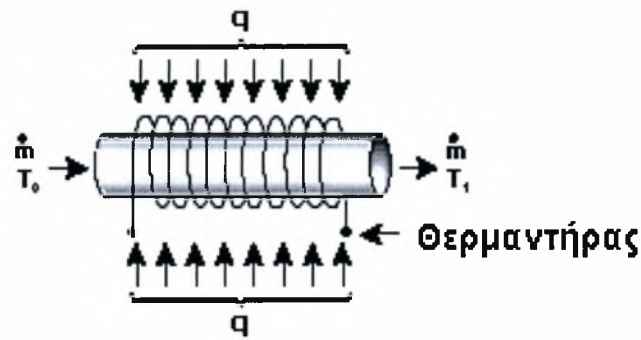
Σχήμα 4. 4 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή.

Αρχή Λειτουργίας Ψηφιακού Ροόμετρου Μάζας

Για τη μέτρηση της ροής της μάζας χρησιμοποιείται η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του αερίου C_p , η οποία είναι γνωστή για τα περισσότερα αέρια. Για απειροστές μεταβολές της θερμοκρασίας του αερίου σε έναν συγκεκριμένο όγκο ελέγχου και θεωρώντας το C_p σταθερό, από το πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής, ισχύει η σχέση:

$$\Delta q = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (4.1)$$

όπου Δq είναι η απειροστή μεταφορά θερμότητας προς το αέριο που ρέει, \dot{m} είναι η ροή της μάζας του αερίου ανά μονάδα χρόνου και ΔT είναι η απειροστή μεταβολή της θερμοκρασίας του αερίου καθώς αυτό ρέει μέσα στον αγωγό. Η θερμοκρασιακή διαφορά μετريέται με ένα θερμικό αισθητήρα, που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.5, ο οποίος είναι μέρος ενός κυκλώματος γέφυρας Wheatstone.



Σχήμα 4. 5 Ροή του αερίου μέσα από το θερμικό αγωγό, στο οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T_1 .

Έτσι, γνωρίζοντας το C_p του αερίου, το Δq και το ΔT μπορεί να υπολογιστεί τη ροή της μάζας του αερίου από τη σχέση

$$\dot{m} = \frac{\Delta q}{C_p \cdot \Delta T} \quad (4.2)$$

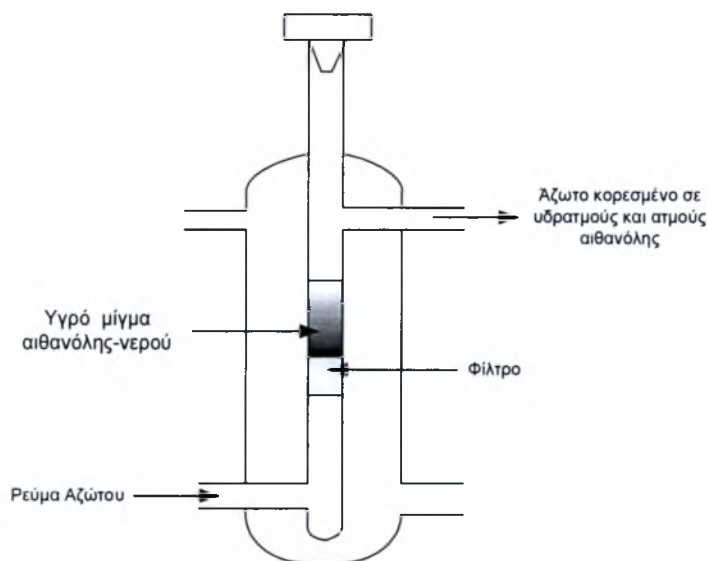
Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4, η ρύθμιση της ροής γίνεται ηλεκτρομαγνητικά από τον αναλογικό ρυθμιστή, μέσω ενός πηνίου που στο εσωτερικό του βρίσκεται ένα έμβολο. Όταν το έμβολο ανυψώνεται, αναστηκώνεται η βαλβίδα και το αέριο διέρχεται μέσα από την οπή.

4.2.2 Κορεστής

Ο κορεστής είναι μια διάταξη η οποία χρησιμοποιείται για να εμπλουτίσει ένα ρεύμα αερίου με ένα υγρό συστατικό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6 αποτελείται από τέσσερα τμήματα:

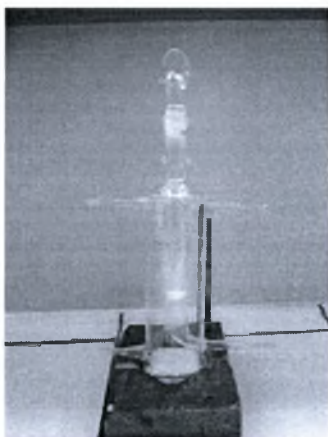
1. Την είσοδο του αερίου ρεύματος.
2. Το πορώδες φίλτρο.
3. Το υγρό μίγμα.
4. Την έξοδο του αερίου ρεύματος.

Στην περίπτωση των συγκεκριμένων πειραμάτων ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο ή το ήλιο ενώ ως υγρά μείγματα χρησιμοποιήθηκαν μείγματα αιθανόλης-νερού, με διαφορετικές αναλογίες, σύμφωνα με την εκάστοτε περίπτωση.



Σχήμα 4. 6 Σχηματική απεικόνιση κορεστή.

Για συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ένα αέριο μπορεί να συγκρατήσει μια μέγιστη ποσότητα ατμών ενός υγρού, η οποία είναι συνάρτηση των τάσεων ατμών του υγρού.



Σχήμα 4. 7

Κορεστής αερίου
μίγματος.

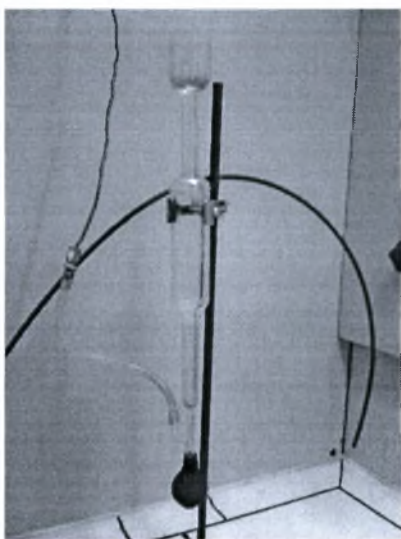
Στην κατάσταση αυτή το αέριο θεωρείται κορεσμένο. Κατά την εκτέλεση του πειράματος το ρεύμα αζώτου ή ηλίου εισέρχεται στη συσκευή, που βρίσκεται σε θερμοκρασία $T_{\text{δωματίου}} = 30^{\circ}\text{C}$, με πίεση 1 atm και ύστερα από την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος (περίπου 1h για ροή $100\text{cm}^3 \text{ N}_2/\text{min}$) το ρεύμα πλέον περιέχει τις μέγιστες ποσότητες ατμών νερού και αιθανόλης που μπορεί να συγκρατήσει. Για να αλλάξει η σύσταση του αερίου στην έξοδο του κορεστή θα πρέπει να μεταβληθεί η αναλογία αιθανόλης - νερού στον κορεστή.

4.2.3 Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής, είναι μια απλή, γυάλινη συσκευή, η οποία χρησιμοποιείται για την συγκράτηση των υδρατμών και των ατμών της αιθανόλης που δεν αντέδρασε, που υπάρχουν στο αέριο μίγμα κατά την έξοδο του από τον αέριο χρωματογράφο και την αποφυγή της εισόδου τους στους αναλυτές αερίων. Σε περίπτωση εισόδου των υδρατμών σε αυτές τις συσκευές το αποτέλεσμα θα είναι η συμπύκνωση τους μέσα σε αυτές. Αυτό έχει σαν συνέπεια αφενός τη λήψη λανθασμένων αποτελεσμάτων και αφετέρου την πιθανότητα καταστροφής των συσκευών ανάλυσης.

Κατά την έξοδό του από τον χρωματογράφο το αέριο μίγμα έχει θερμοκρασία περίπου 100°C και έτσι τα διάφορα υγρά που υπάρχουν σε αυτό να βρίσκονται στην αέρια φάση. Ο συμπυκνωτής βρίσκεται σε λεκάνη πάγου ώστε να διατηρείται συνεχώς σε θερμοκρασία περίπου 2-3°C και να προσφέρει ικανοποιητική συμπύκνωση των υδρατμών. Στην περίπτωση της καταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης, τα συστατικά που είναι υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι το νερό, η αιθανόλη, η ακεταλδεΐδη και ο αιθέρας.

4.2.4 Ροόμετρο φυσαλίδας



Σχήμα 4. 8 Ροόμετρο φυσαλίδας.

Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής σε cm^3/min του αντιδρώντος μίγματος χρησιμοποιείται το ροόμετρο φυσαλίδας, που τοποθετείται τελευταίο στη σειρά των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν αυτά οδηγηθούν στον απαγωγό και εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Η διάταξη αυτή είναι ουσιαστικά ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με μία διαβάθμιση στη διάμετρό του, το πάνω άκρο του οποίου είναι ανοιχτό, ενώ στο κάτω μέρος του βρίσκεται μία ελαστική “φούσκα” μέσα στην οποία τοποθετείται σαπουνόνερο για τη δημιουργία φυσαλίδων. Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στο ροόμετρο, αναγκάζεται να περάσει μέσα από το σαπουνόνερο για να δημιουργηθεί φυσαλίδα, η οποία στη συνέχεια παρασύρεται από τη ροή προς την

έξοδο. Καθώς η φυσαλίδα διατρέχει το δοχείο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει διαγράμμιση που αντιστοιχεί σε κατειλημμένο όγκο 9 cm^3 , είναι δυνατή η χρονομέτρηση της διαδρομής της για την κάλυψη του συγκεκριμένου όγκου, και συνεπώς ο προσδιορισμός της ογκομετρικής παροχής σε cm^3/min .

4.3 Ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης

Η ηλεκτρική εγκατάσταση της πειραματικής διάταξης αποτελείται από τα ακόλουθα στοιχεία:

- Μετασχηματιστή τάσης (Variac) για την τροφοδοσία του φούρνου.
- Θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας.
- Θερμορυθμιστή για τον έλεγχο και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας.
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο.
- Θερμαντικούς μανδύες επένδυσης των σωληνώσεων.

4.3.1 Μετασχηματιστής - Θερμοστοιχείο – Θερμορυθμιστής

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας της καταλυτικής κλίνης χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο συνδεδεμένο με θερμορυθμιστή ο οποίος μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμίζει τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που βρίσκεται στο εσωτερικό του ηλεκτρικού φούρνου. Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία στην καταλυτική κλίνη, όπως θα αναλυθεί παρακάτω και την οποία ένδειξη εμφανίζει στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίζεται ο θερμορυθμιστής και μέσω του Variac ρυθμίζεται η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα της αντίστασης του φούρνου.

Αρχή Λειτουργίας Θερμοστοιχείου

Το θερμοστοιχείο αποτελείται από δυο διαφορετικούς αγωγούς και η επιλογή των αγωγών αυτών καθορίζει το είδος και τα χαρακτηριστικά του. Τα χαρακτηριστικά των διαφόρων θερμοστοιχείων φαίνονται στους Πίνακες 4.1 και 4.2.

Πίνακας 4. 1 Διάφοροι τύποι Θερμοστοιχείων και σφάλματα μέτρησης.

| Τύπος Θερμοστοιχείου | Σφάλμα Μέτρησης |
|-----------------------|---|
| Τύπος S ,Pt 10% Rh/Pt | $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ από 0 έως 600°C $\pm 0.4\%$ από 600 έως $1600^{\circ}\text{C}\pm$ |
| Τύπος J, Fe/Cu-Ni | $\pm 3^{\circ}\text{C}$ από 0 έως 400°C $\pm 0.75^{\circ}\text{C}$ από 400 έως 800°C |
| Τύπος T, Cu/Cu-Ni | $\pm 2^{\circ}\text{C}$ από -100 έως -40°C $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ από -40 έως 100°C $\pm 0.75^{\circ}\text{C}$ από 100 έως 350°C |
| Τύπος K ,Ni-Cr/Ni-Al | $\pm 3^{\circ}\text{C}$ από 0 έως 400°C $\pm 0.75^{\circ}\text{C}$ από 400 έως 1250°C |

Πίνακας 4. 2 Διάφοροι τύποι Θερμοστοιχείων, η θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και το εύρος θερμοκρασιών χρήσης τους.

| Τύπος Θερμοστοιχείου | Θερμοηλεκτρική Ικανότητα | Εύρος Θερμοκρασιών Χρήσης |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| Τύπος S, Pt 10% Rh/Pt | $8.5\mu\text{V/K}$ από 0 ως 500°C $11\mu\text{V/K}$ από 500 έως 1000°C | Από -50 έως 1700°C |
| Τύπος J, Fe/Cu-Ni | $55\mu\text{V/K}$ 0 έως 500°C $61\mu\text{V/K}$ από 500 έως 1000°C | Από -200 έως 1100°C |
| Τύπος T, Cu/Cu-Ni | $51\mu\text{V/K}$ από 0 έως 350°C $18\mu\text{V/K}$ στους 90K $5.7\mu\text{V/K}$ στους 20K $41\mu\text{V/K}$ από 0 έως 500°C | Από -250 έως 350°C |
| Τύπος K, Ni-Cr/Ni-Al | $41\mu\text{V/K}$ από 500 έως 1000°C $19\mu\text{V/K}$ στους 90K $4\mu\text{V/K}$ στους 20K | Από -260 έως 1250°C |

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δυο σημείων σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Έτσι, το θερμοστοιχείο είναι ουσιαστικά ένας μεταλλάκτης που μετατρέπει τη διαφορά θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού. Έχουμε τη μετατροπή ενός μεγέθους της φυσικής περιοχής (θερμοκρασία) στην αναλογική περιοχή ηλεκτρικών σημάτων. Η μαθηματική σχέση που συνδέει τη διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) με την εμφανιζόμενη διαφορά δυναμικού (ΔV) είναι:

$$\Delta T = A(\Delta T) + B(\Delta T)^2 + C(\Delta T)^3 \quad (4.3)$$

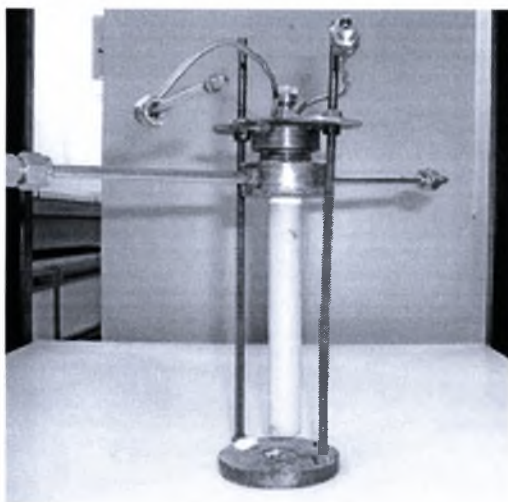
Οι συντελεστές A, B, C εξαρτώνται από το είδος του θερμοστοιχείου. Κατά τη σύνδεση του θερμοστοιχείου με άλλα όργανα (ενισχυτές, διαμορφωτές σημάτων κτλ.) θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα θερμοστοιχεία είναι μετατροπείς σχετικά χαμηλού δυναμικού εξόδου και μικρής αντίστασης εξόδου. Η έξοδος ενός θερμοστοιχείου μπορεί να μετρηθεί είτε σαν ένταση ρεύματος ή σαν δυναμικό.

4.3.2 Θερμαντικός Μανδύας

Οι σωληνώσεις που χρησιμοποιούνται από την έξοδο του κορεστή και μέχρι την είσοδο του χρωματογράφου πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία περίπου 130°C, έτσι ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος υγροποίησης μέρους των ατμών που περιέχονται στα αέρια που εισέρχονται στον χρωματογράφο. Πιθανή είσοδος υγρής φάσης στο χρωματογράφο θα είχε σαν αποτέλεσμα την καταστροφή του συστήματος ανάλυσης.

4.4 Αντιδραστήρας

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας σωληνοειδούς γεωμετρίας σταθεροποιημένης ζirkονίας (ZrO_2) με

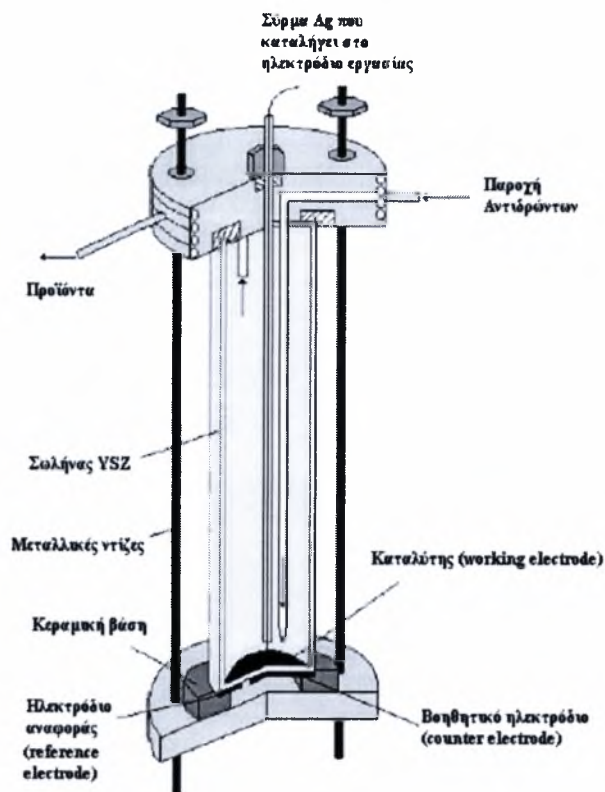


Σχήμα 4. 9 Αντιδραστήρας YSZ κυλινδρικού τύπου.

οξείδιο του Υτρίου (8% mole Y_2O_3) συνολικού όγκου 30 cm^3 με εξωτερική διάμετρο 19,65 mm, κλειστός στο ένα του άκρο με επίπεδο πυθμένα. Το ανοικτό άκρο του σωλήνα, στο οποίο περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμόζεται πάνω σε O-ring από Teflon το οποίο βρίσκεται σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα. Στην κεφαλή είναι προσκολλημένος ένας σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα στον οποίο υπάρχει συνεχή ροή νερού που

λειτουργεί ως ψυκτικό, με σκοπό την διατήρηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 100°C .

Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνεται διαμέσου ειδικών διόδων που είναι τοποθετημένοι στην κεφαλή, από σωλήνα ($1/8''$) ανοξείδωτου χάλυβα. Στο άκρο δίοδο εισόδου των αντιδρώντων είναι προσαρμοσμένος ένας σωλήνας τύπου quartz, με τριχοειδή στένωση στο κάτω του άκρο (περίπου 1cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη). Έτσι, τα αντιδρώντα οδηγούνται μέσω της διόδου εισόδου στο σωλήνα quartz, όπου επιταχύνονται λόγω της τριχοειδούς στένωσης και προσκρούουν πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη δημιουργώντας έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή jet). Με αυτό τον τρόπο, τα αντιδρώντα αναμειγνύονται συνεχώς και μπορούν να προσομοιαστούν με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμειξης (C.S.T.R.). Η επιλογή του σωλήνα quartz έγινε σκόπιμα διότι από τη μία πλευρά οι σωλήνες από Pyrex δεν αντέχουν στις θερμοκρασίες λειτουργίας της αντίδρασης ($\sim 800^\circ\text{C}$).



Σχήμα 4. 10 Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα YSZ.

Η εναπόθεση των ηλεκτροδίων του Ag γίνεται στην εξωτερική και εσωτερική πλευρά του πυθμένα αντίστοιχα. Στην εσωτερική πλευρά του κυλίνδρου της YSZ εναποτίθεται το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) του ηλεκτροχημικού στοιχείου που αποτελεί συγχρόνως και τον καταλύτη της, προς μελέτη, αντίδρασης.. Το ηλεκτρόδιο εργασίας έχει τη μορφή λεπτού πορώδους στρώματος, πάχους 5-20 μm . Ακόμα, στην εξωτερική πλευρά του πυθμένα εναποτίθενται δύο διαφορετικά στρώματα ημικυκλικού σχήματος που απέχουν μεταξύ τους περίπου 0,5 cm. Τα δύο αυτά στρώματα διαφέρουν ως προς το μέγεθος αφού το ένα είναι διπλάσιο του άλλου. Το στρώμα που καταλαμβάνει τη μεγαλύτερη επιφάνεια έχει το ρόλο του βοηθητικού ηλεκτροδίου (counter electrode) ενώ το άλλο το ρόλο του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode). Σκοπός αυτής της διαφοροποίησης στο μέγεθος είναι η όσο το δυνατόν μικρότερη πόλωση του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Ο πυθμένας του σωλήνα της ζirkονίας στηρίζεται σε μια κεραμική βάση, η οποία με τη σειρά της στηρίζεται σε μια μεταλλική βάση από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόδια συνδέονται με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα του ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου με σύρματα ευγενών μετάλλων συνήθως Ag.

Επίσης στερεώνονται ανάμεσα στον πυθμένα και τη κεραμική βάση. Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο συνδέεται με το υπόλοιπο κύκλωμα με σύρματα Ag, τοποθετημένο μέσα σε λεπτό σωλήνα quartz. Η κεφαλή και η μεταλλική βάση συνδέονται με τέσσερις μεταλλικές ντίζες έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων με τα σύρματα επαφής. Ακόμα, βοηθά στην καλύτερη στήριξη του σωλήνα YSZ ανάμεσα στις μεταλλικές βάσεις.

Όλο το σύστημα τοποθετείται σε κυλινδρικό κάθετο φούρνο εφοδιασμένο με κατάλληλα ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης (variac).

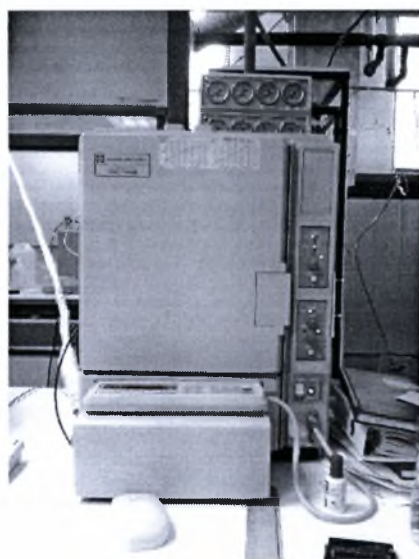
4.5 Το σύστημα ανάλυσης

Το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από τους:

- Αέριο χρωματογράφο (Gas Chromatograph).
- Αναλυτή αερίων.
- Φασματογράφο μάζας.

4.5.1 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph)

Γενικά Στοιχεία Αέριας Χρωματογραφίας



Σχήμα 4. 11

Αέριος χρωματογράφος Shimadzu (GC-14B).

Ο αέριος χρωματογράφος λειτουργεί σύμφωνα με τις βασικές αρχές της χρωματογραφίας η οποία είναι μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών και με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων. Μια από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό της στήλης) και έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες ενώ η άλλη είναι κινητή και πάντα αέρια (φέρων αέριο και προς ανάλυση δείγμα). Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των παραπάνω φάσεων και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται, κυρίως,

στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητές τους πάνω στη στερεή και ακίνητη φάση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε:

α) Ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

β) Ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID).

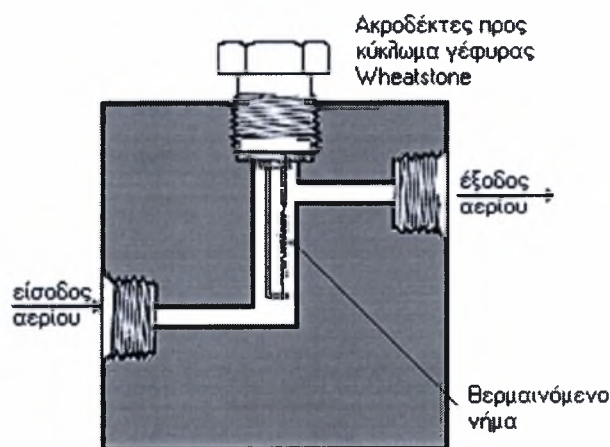
Η χρωματογραφία χρησιμοποιείται για ποιοτικές αναλύσεις ουσιών που έχουν παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, αλλά επίσης και για ποσοτικούς προσδιορισμούς ουσιών.

Τα βασικά τμήματα του TCD αέριου χρωματογράφου είναι

- Ο Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας – Thermal Conductivity Detector, (TCD).
- Οι χρωματογραφικές στήλες.
- Η φιάλη φέροντος αερίου (He).

Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας – Thermal Conductivity Detector (TCD)

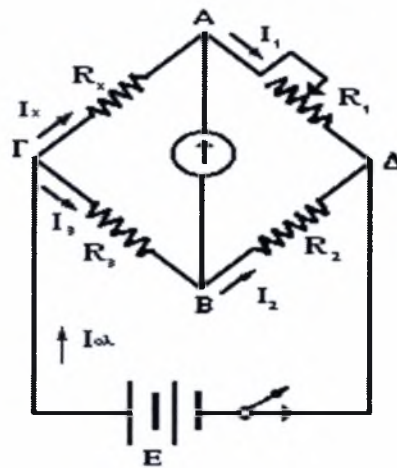
Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας - TCD που φαίνεται στο Σχήμα 4.7 είναι το κύριο μέρος του χρωματογράφου. Ο σκοπός του είναι να μετρά την ποσότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στον φορέα του κατά την έξοδο τους από τη χρωματογραφική στήλη, δηλαδή να εκτελεί τη βασική λειτουργία ενός χρωματογράφου.



Σχήμα 4. 12 Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

Αποτελείται από ένα κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα μέσα στην οποία υπάρχει ένα νήμα που θερμαίνεται ηλεκτρικά. Όταν το ρεύμα στο θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ο ρυθμός παραγωγής της θερμότητας είναι σταθερός. Λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του στρώματος αερίου μεταξύ του νήματος και των τοιχωμάτων η θερμότητα μεταφέρεται προς τα μεταλλικά τοιχώματα του ανιχνευτή. Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στην αρχή ότι το θερμό νήμα χάνει θερμότητα με ρυθμό που εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου που το περιβάλλει, δηλαδή από το αέριο που είναι προς ανάλυση. Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος που καταναλώνεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος που χάνεται λόγω αγωγής. Όταν το φέρον αέριο περνά από την κυψελίδα του ανιχνευτή, η θερμική απώλεια είναι σταθερή, με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να είναι σταθερή. Όταν η σύσταση του αερίου μίγματος μεταβάλλεται, μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του νήματος με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ωμική αντίστασή του.

Αυτή η μεταβολή μπορεί να μετρηθεί εύκολα με ένα κύκλωμα γέφυρας Wheatstone της οποίας η αρχή λειτουργίας φαίνεται στο Σχήμα 4.13:



Σχήμα 4. 13 Αρχή λειτουργίας της γέφυρας Wheatstone.

Το κύκλωμα γέφυρας Wheatstone είναι μία διάταξη με την οποία υπολογίζεται η τιμή μιας αντίστασης με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Με τη γέφυρα Wheatstone, υπολογίζεται μια άγνωστη αντίσταση R_x με τη βοήθεια των γνωστών αντιστάσεων R_1 , R_2 και R_3 . Οι R_2 και R_3 έχουν σταθερή τιμή, ενώ η τιμή της R_1 μεταβάλλεται, αλλά είναι γνωστή η τιμή της. Όταν ο διακόπτης είναι κλειστός η πηγή παρέχει στο κύκλωμα ρεύμα $I_{ολ}$ το οποίο φθάνοντας στον κόμβο Γ χωρίζεται στα ρεύματα I_x και

I_3 . Όταν μεταξύ των σημείων A και B υπάρχει διαφορά δυναμικού, το γαλβανόμετρο διαρρέεται από ρεύμα. Με τη μεταβολή της αντίστασης R_1 , είναι δυνατό να μηδενιστεί η ένδειξη του γαλβανομέτρου. Τότε η γέφυρα ισορροπεί. Εφαρμόζοντας τον πρώτο κανόνα του Kirchhoff στους κόμβους A και B, προκύπτει ότι:

$$I_x = I_1 \quad (4.4)$$

$$I_3 = I_2 \quad (4.5)$$

Επίσης με εφαρμογή του δεύτερου κανόνα του Kirchhoff στους βρόχους ΑΓΒΑ και ΑΒΔΑ προκύπτει:

$$I_x R_x - R_3 I_3 = 0 \Rightarrow I_3 / I_x = R_x / R_3 \quad (4.6)$$

$$-I_2 R_2 + I_1 R_1 = 0 \Rightarrow I_2 / I_1 = R_1 / R_2 \quad (4.7)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι:

$$R_x / R_3 = R_1 / R_2 \Rightarrow R_x = R_1 * (R_3 / R_2) \quad (4.8)$$

Η τιμή μιας άγνωστης αντίστασης R_x μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια με τη διάταξη της γέφυρας Wheatstone διότι το μοναδικό σφάλμα στις μετρήσεις οφείλεται στον προσδιορισμό της θέσης ισορροπίας από τις ενδείξεις του γαλβανομέτρου.

Χρωματογραφικές Στήλες

Στους χρωματογράφους περιέχονται μια ή περισσότερες χρωματογραφικές στήλες που χρησιμεύουν για τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος. Η επιλογή των στηλών εξαρτάται από το είδος των συστατικών των μιγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν (εστέρες, πεπτίδια, διάφορα είδη HC και αλκοολών κτλ). Οι χρωματογραφικές στήλες είναι σωληνοειδής αγωγοί που

περιέχουν ή ένα υγρό, ή ένα πορώδες ή πολυμερές υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων όπως το διηθητικό χαρτί. Η διαδικασία είναι η εξής: Το φέρον αέριο, που συνήθως είναι κάποιο αδρανές αέριο για να μην επηρεάζει την αντίδραση όπως το Ar, το He και το N₂, ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Εκεί το υλικό πλήρωσης επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάνουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ό,τι τα μεγαλύτερα γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση. Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φτάνουν στον αναλυτή (χρόνος κράτησης – retention time), επιτυγχάνεται ένας ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που θα αναλυθούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση δυο ή περισσότερων στηλών σε σειρά.

Οι χρωματογραφικές στήλες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις πακεταρισμένες και τις τριχοειδείς στήλες. Οι πακεταρισμένες στήλες είναι σωλήνες μεγάλης διαμέτρου (3.2-6.3 mm), κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί και οι οποίες περιέχουν ένα υλικό μόνιμα σε στερεή κατάσταση. Το μήκος μιας τέτοιας στήλης είναι από 1 έως 5 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι σωλήνες μικρής διαμέτρου (0.1-0,53 mm), που συνήθως περιέχουν υλικό σε μόνιμα υγρή φάση. Το μήκος των στηλών αυτών είναι από 15 έως 100 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι πιο δύσχρηστες, έχουν μεγαλύτερη ευπάθεια στο οξυγόνο και μικρή ακρίβεια αλλά είναι πιο αποτελεσματικές και έχουν τη δυνατότητα να αναλύουν περισσότερα στοιχεία από τις στήλες με πληρωτικό υλικό. Να σημειωθεί ότι η χωρητικότητα της στήλης αυξάνει ανάλογα με το τετράγωνο της διαμέτρου ενώ η διαχωριστική της ικανότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου.

Στην πειραματική διάταξη χρησιμοποιήθηκε TCD αέριος χρωματογράφος και συγκεκριμένα ο Shimadzu (GC-14B) TCD/FID Gas Chromatograph, εφοδιασμένος με στήλη με πλήρωση Porapac Q, κατάλληλη για ανάλυση αλκοολών και ελαφρών υδρογονανθράκων.

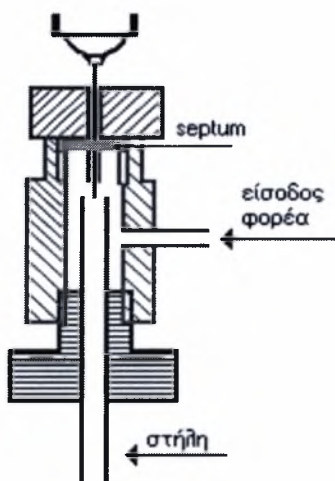
Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση που απαιτείται γίνεται με χρήση δοκιμαστικού αερίου ή με χρήση πρότυπου μίγματος που περιέχει τα προς ανάλυση αέρια σε γνωστή

αναλογία. Σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση έχουν οι αέριοι αναλυτές, οι οποίοι βρίσκονται σε σειρά με τον χρωματογράφο.

Περιγραφή της ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-14B

Το φέρον αέριο εισέρχεται στον χρωματογράφο μέσω ενός δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι, διαμέτρου 1/8 inch. Το φέρον αέριο εισέρχεται πρώτα στη στήλη, έπειτα στον ανιχνευτή και στη συνέχεια απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια ακολουθεί η εισαγωγή του προς ανάλυση αερίου μίγματος αφότου όμως οι θερμοκρασίες της στήλης, του ανιχνευτή και του εγχυτήρα έχουν φτάσει σε κατάλληλες τιμές, ώστε όλα τα συστατικά του μίγματος μετά την είσοδο τους στο χρωματογράφο να εξαερωθούν ταυτόχρονα. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι 80°C για τη στήλη, 120°C για τον εγχυτήρα και 140°C για τον ανιχνευτή.

Ο χρωματογράφος διαθέτει σύστημα αυτοματοποιημένου ψεκασμού του αερίου δείγματος (Injector) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.14.



Σχήμα 4. 14 Σύστημα ψεκασμού αερίου δείγματος.

4.5.2 Αναλυτές αερίων

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες αναγνωρίζουν και μετρούν το ποσοστό κάποιου στοιχείου σε ένα μίγμα άγνωστης σύστασης. Για τη βαθμονόμηση τους εισάγεται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην είσοδο

του αναλυτή και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό με βάση το οποίο υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου. Με τους αναλυτές είναι δυνατή η μέτρηση με πολύ μεγάλη ακρίβεια του αερίου σχεδόν την κάθε χρονική στιγμή. Μπορούν να χαρακτηριστούν ιδανικά εργαλεία για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε χημικές αντιδράσεις καθώς και πολύ χρήσιμα στη βαθμονόμηση άλλων πιο σύνθετων οργάνων, όπως πχ. ο χρωματογράφος αερίων. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι τρεις αναλυτές:

- **Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17**, για ανάλυση H_2 ,
- **Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14**, για ταυτόχρονη ανάλυση CO , CO_2 και CH_4 ,
- **Hartman & Braun, Advance Optima – Type Magnos 16**, για ανάλυση O_2 .

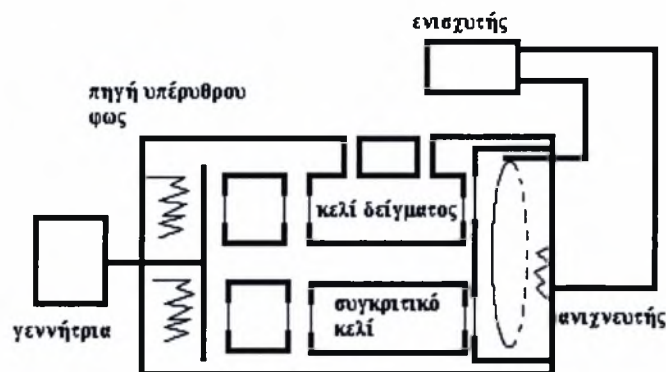
4.5.3.1 Ανάλυση H_2

Ο αναλυτής θερμικής αγωγιμότητας Caldos 17 χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τη μέτρηση του ποσοστού του H_2 . Η λειτουργία του βασίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των αερίων. Αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες, την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς, στις οποίες θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους ανισορροπία. Τα θερμαντικά στοιχεία είναι συνδεδεμένα σε γέφυρα Wheatstone με τα αισθητήρια αντίστασης (PTC). Η συγκέντρωση ενός δείγματος υπολογίζεται με ακρίβεια σε ένα δυαδικό ή ένα φαινομενικό δυαδικό μίγμα αερίου.

4.5.3.2 Ανάλυση CO , CO_2 , CH_4

Ο αναλυτής Uras 14 χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (non-dispersive infrared absorption). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με τις υπέρυθρη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή

υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθρη περιοχή. Επομένως ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσης μονοατομικών αερίων. Στο Σχήμα 4.15 φαίνεται ο τρόπος λειτουργίας ενός αναλυτή υπέρυθρης ακτινοβολίας.



Σχήμα 4. 15 Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.

4.5.3 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων (κυρίως κατιόντων) με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης (μαγνητική, τετραπόλου, χρόνου πτήσης) και την εύρεση της αντιστοιχίας των μαζών των λαμβανομένων ιόντων με την δομή της πρόδρομης ένωσης. Η αντιστοιχία αυτή προϋποθέτει την γνώση των διαδικασιών ιονισμού και επιπλέον του μηχανισμού της πιθανής θραυσματοποίησης των ιόντων.

Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση (Electron impact ionization, EI), με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός (Photoionization, PI), με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός (Chemical ionization, CI), μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από της λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με

ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η θραυσματοποίηση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων.



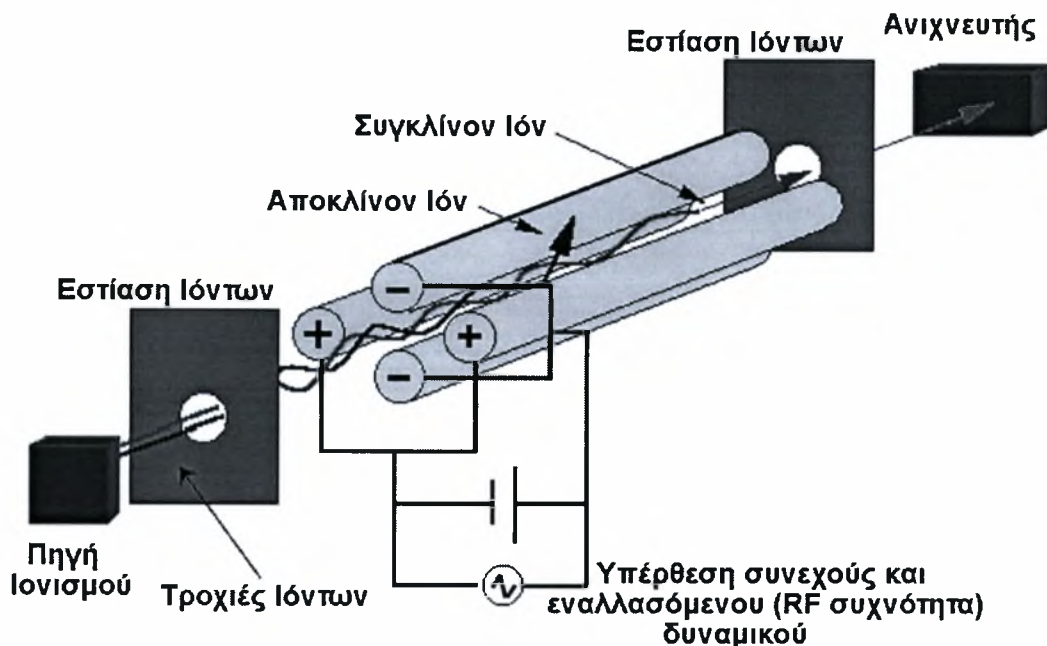
Σχήμα 4. 16 Αέριος φασματογράφος Omnistar, Balzers.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) περιοχή ιονισμού β) φίλτρο μαζών και γ) ανιχνευτής ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως 1 amu, διακριτική ικανότητα 1 amu) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης. Η φασματογραφία μάζας αποτελεί μία ποσοτική αναλυτική τεχνική με μία συνεχώς ανανεούμενη ποικιλία μεθόδων ιονισμού, διαχωρισμού μαζών και ανίχνευσης ιόντων.

Μέθοδοι ιονισμού

Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος ιονισμού στην αέρια φάση είναι του ηλεκτρονιακού ιονισμού (Electron Ionization, Electron impact ionization, E.I.), με πλεονεκτήματα την καλή κατανόηση του μηχανισμού της, την καθολικότητα της εφαρμογής της σε όλες τις πτητικές χημικές ενώσεις και την αναπαραγωγιμότητα

των λαμβανομένων φασμάτων μάζας. Η μέθοδος βασίζεται στον ιονισμό ενός μορίου S που προκαλείται από την σύγκρουση του με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 4. 17 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του φασματογράφου.

Η παραγωγή των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται σε ένα πυρακτωμένο νήμα βολφραμίου W ή ρηνίου Re, που αποτελεί την κάθοδο, και η επιτάχυνση τους επιτυγχάνεται με την βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου, δυναμικού από 10 έως 250 V. Συνεπώς κάθε ηλεκτρόνιο αποκτά κινητική ενέργεια $E_{kin} = q_e V$, όπου q_e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου και V η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού.

Οι κυριότεροι μέθοδοι διαχωρισμού μαζών είναι :

- 1) Μαγνητικό πεδίο.
- 2) Τετραπολικό φίλτρο μαζών (quadrupole mass filter).
- 3) Χρόνος πτήσης ιόντων (Time-of-flight).

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας με τετραπολικό φίλτρο μαζών. Αυτή η

μέθοδος αποτελεί μία από τις νεώτερες μεθόδους διαχωρισμού μαζών, οικονομικότερη από την χρήση του μαγνητικού φίλτρου μαζών με αποτέλεσμα την σημαντικά ευρύτερη χρήση της. Ο διαχωρισμός μαζών επιτυγχάνεται με την υπέρθεση ενός εναλλασσομένου ηλεκτρικού πεδίου έχοντας συχνότητα στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (RF, radiofrequency) σε ένα συνεχές (DC) ηλεκτρικό πεδίο. Το DC-RF πεδίο εφαρμόζεται σε τέσσερις παράλληλες ράβδους, όπως δείχνεται στο παραπάνω σχήμα.

Σε κάθε ζεύγος αντιθέτως ευρισκομένων ράβδων το ηλεκτρικό πεδίο περιγράφεται με την σχέση:

$$W = 2[U + V\cos(\omega t)] \quad (4.9)$$

όπου U το δυναμικό του συνεχούς πεδίου, V το μέγιστο του δυναμικού του εναλλασσομένου πεδίου, ω η κυκλική συχνότητα του πεδίου RF και t ο χρόνος. Τα ιόντα που κατευθύνονται στην κατεύθυνση του Z άξονα (ορίζεται ως παράλληλος με τις ράβδους) αναγκάζονται να κινηθούν σε μία τροχιά ταλάντωσης ανάμεσα στους άξονες X και Y . Η μαθηματική ανάλυση της κίνησης ενός ιόντος στο συνδυασμό των πεδίων είναι αρκετά πολύπλοκη, και έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας κλασσική μηχανική (εξισώσεις Matthieu). Η περιγραφή της κίνησης του ιόντος μπορεί να γίνει με την εισαγωγή των παραμέτρων:

$$a = \frac{8zU}{mr_0^2\omega^2} \quad (4.10)$$

και

$$q = \frac{8zV}{mr_0^2\omega^2} \quad (4.11)$$

όπου z το φορτίο του ιόντος, m η μάζα του και r_0 η ακτίνα του πεδίου (μέσον της απόστασης ανάμεσα στα κέντρα αντιθέτως ευρισκομένων ράβδων).

Τα πλεονεκτήματα του τετραπολικού φίλτρου μαζών είναι το μικρό κόστος και η αναπαραγωγισιμότητα των λαμβανομένων φασμάτων μάζας. Μειονεκτήματα του είναι η χαμηλή διακριτική ικανότητα (1 amu) και η εξάρτηση της διαπερατότητας ενός ιόντος από την μάζα του. Οι τετραπολικοί φασματογράφοι μάζας χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινή χημική ανάλυση και συνήθως

ακολουθούν τους αέριους χρωματογράφους (Gas Chromatography, GC) οι οποίοι επιτυγχάνουν τον διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος για την ευκολότερη ταυτοποίηση κάθε συστατικού.

Κεφάλαιο 5ο

Καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό

| | |
|--|-----|
| 5.1 Εισαγωγή | 131 |
| 5.2 Κατάλυση..... | 132 |
| 5.2.1 Καταλύτης-Καταλυτικές διεργασίες..... | 132 |
| 5.2.2 Ρυθμός αντίδρασης (rate of reaction) | 134 |
| 5.3 Αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό..... | 135 |
| 5.4 Παράμετροι της καταλυτικής αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό | 139 |
| 5.4.1 Μετατροπή (Conversion)..... | 139 |
| 5.4.2 Εκλεκτικότητα (Selectivity)..... | 139 |
| 5.5 Παρασκευή του καταλύτη | 141 |
| 5.6 Πειράματα παρουσία καταλύτη | 142 |
| 5.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης | 142 |
| 5.7 Πίνακες Δεδομένων..... | 169 |
| 5.8 Συμπεράσματα-Προτάσεις..... | 173 |

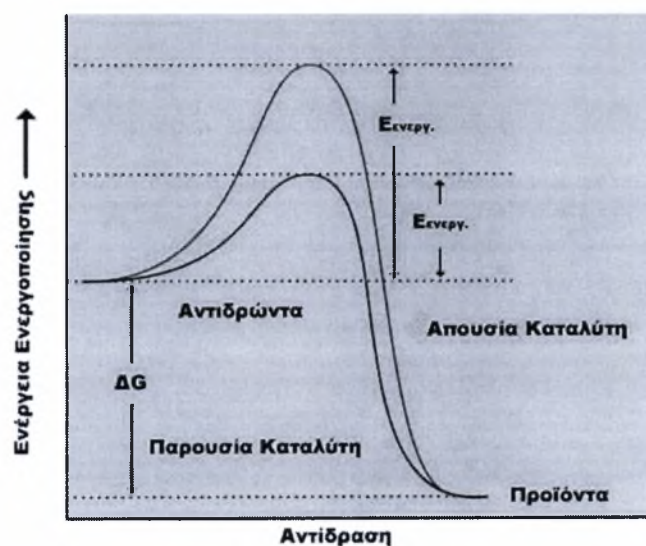
5.1 Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο και αυτό που ακολουθεί, αποτελούν το κύριο μέρος της διπλωματικής εργασίας. Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου γίνεται μία ανάλυση της διαδικασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό και δίνονται κάποια αναγκαία στοιχεία γύρω από την κατάλυση, προκειμένου να αποκτήσει ο αναγνώστης το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο. Στο δεύτερο μέρος παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και ο σχολιασμός τους. Το κεφάλαιο κλείνει με τα αναγκαία συμπεράσματα και προτάσεις.

5.2 Κατάλυση

5.2.1 Καταλύτης-Καταλυτικές διεργασίες

Ως καταλύτης ορίζεται κάθε ουσία ή σώμα η οποία μεταβάλλει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Η θεωρία της ενέργειας ενεργοποίησης ορίζει ότι για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση θα πρέπει τα μόρια των αντιδρώντων να έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από μία συγκεκριμένη τιμή, διαφορετική για κάθε διεργασία. Αυτή η ελάχιστη ενέργεια που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, ο μηχανισμός της αντίδρασης θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε η παρουσία του καταλυτικού υλικού να ελαττώνει την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG) της αντίδρασης.



Σχήμα 5. 1 Η επίδραση του καταλύτη στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Οι καταλύτες επιδρούν στο ρυθμό μιας αντίδρασης γιατί με τη δράση τους επιτυγχάνεται ένας διαφορετικός μηχανισμός αντίδρασης, κάθε βήμα του οποίου μπορεί να έχει χαμηλότερη είτε υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τη μη καταλυτική αντίδραση.

Οι καταλύτες αποτελούνται από:

- Το φορέα
- Την καταλυτικά ενεργό φάση
- Τους προωθητές

Ο φορέας αποτελεί το μέρος του καταλύτη που παρέχει το απαραίτητο εμβαδόν επιφάνειας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού φάσης. Η καταλυτικά ενεργός φάση, που συνήθως είναι μέταλλο ή ημιαγωγός, είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ενεργών κέντρων για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Οι προωθητές χρησιμοποιούνται σε μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των ppm, είτε για τη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη είτε για την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης.

Οι καταλυτικές διεργασίες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

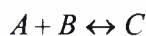
- Ομογενείς
- Ετερογενείς

Στις ομογενείς συγκαταλέγονται εκείνες οι διεργασίες στις οποίες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στις ετερογενείς εκείνες στις οποίες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια καταλύτη Ag, με στόχο την μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης του H₂.

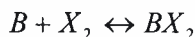
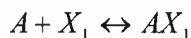
Ο σχηματισμός ενός συμπλόκου μεταξύ του αντιδρώντος και του καταλύτη αποτελεί μια αποδεκτή βάση για την ερμηνεία των φαινομένων της κατάλυσης.

έστω για παράδειγμα η αντίδραση :



η οποία καταλύεται με τη βοήθεια δύο ενεργών κέντρων X₁ και X₂, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα με τα αντιδρώντα A και B. Η αντίδραση αυτή θα είναι καταλυτική αν η ακολουθία των σταδίων της είναι τέτοια ώστε τα κέντρα X₁ και X₂

να αναγεννούνται μετά από τη συμμετοχή τους στο σχηματισμό του προϊόντος C. Η συνολική αντίδραση είναι η εξής:



Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τα ενεργά κέντρα X_1 και X_2 καταλαμβάνονται και αναγεννιούνται αρκετές φορές. Αυτό δε σημαίνει ότι το πλήθος τους και η δυνατότητά τους να καταλύουν παραμένουν σταθερά με το χρόνο. Συχνά, παρεμβαίνουν στην αντίδραση κάποιες χημικές ουσίες που ονομάζονται δηλητήρια και απενεργοποιούν τα ενεργά κέντρα X_1 και X_2 μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τον καταλυτικό ρυθμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας μιας αμφίδρομης αντίδρασης δεν επηρεάζεται από τη παρουσία του καταλύτη αφού η σύσταση ισορροπίας της αντίδρασης παραμένει η ίδια.

Τα στάδια για τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα σε ετερογενή συστήματα είναι τα ακόλουθα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων από την κύρια μάζα της αέριας φάσης στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
2. Εσωτερική διάχυση των αντιδρώντων από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό του καταλύτη.
3. Χημική προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά καταλυτικά κέντρα.
4. Χημική αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων αντιδρώντων προς το σχηματισμό προϊόντων.
5. Εκρόφηση προσροφημένων προϊόντων.
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλύτη προς την εξωτερική επιφάνειά του.
7. Διάχυση των προϊόντων από την διεπιφάνεια προς τον κύριο όγκο της αέριας φάσης.

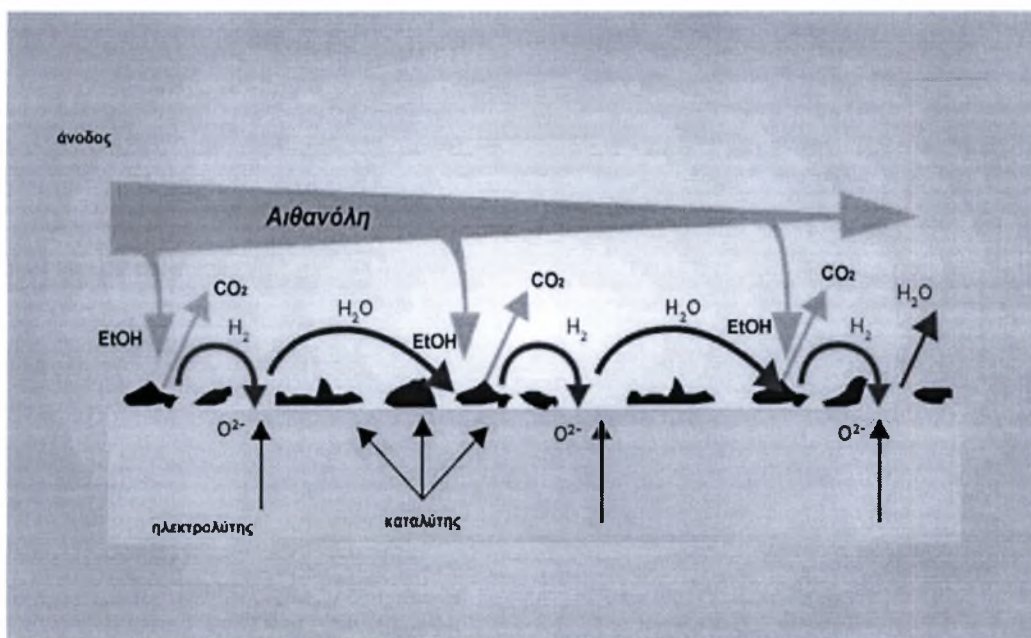
5.2.2 Ρυθμός αντίδρασης (rate of reaction)

Ο ρυθμός αντίδρασης r_i ενός συστατικού i ορίζεται ως η μεταβολή των moles ενός αντιδρώντος ή προϊόντος ανά μονάδα χρόνου. Έτσι ο ρυθμός της παραγωγής ή της κατανάλωσης του συστατικού i υπολογίζεται από την σχέση:

$$r_i = \frac{F_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot C_i}{100 \cdot 22400 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{sec}}{\text{min}} \right)}, \text{ σε mol/sec} \quad (5.1)$$

όπου, F_i η ροή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα σε cm^3/min και C_i η επί τις εκατό κατ'όγκο συγκέντρωση του συστατικού i στο μίγμα. Αν το i είναι προϊόν τότε το r_i είναι θετικό. Αντίθετα αν το i είναι αντιδρών τότε το r_i είναι αρνητικό και ο ρυθμός μετατροπής του θα είναι θετικός.

5.3 Αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό



Σχήμα 5. 2 Σχηματική απεικόνιση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό.

Σήμερα, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει εστιαστεί στην παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση υδρογονανθράκων ή αλκοολών για τη χρήση

του σε κελιά καυσίμου [30]. Από πλευράς θερμοδυναμικής, η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό είναι πλήρως εφικτή για εφαρμογές σε ΗΣΚ [31-35].

Σε ένα συμβατικό σύστημα κυψελίδων SOFC, το υδρογόνο ως καύσιμο συχνά παράγεται μέσα σε ένα εξωτερικό αναμορφωτή, από την αντίδραση αναμόρφωση με ατμό των υδρογονανθράκων όπως το μεθάνιο, το φυσικό αέριο και η αιθανόλη. Επειδή η αντίδραση αναμόρφωσης είναι ενδόθερμη η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 800°C, η απαιτούμενη θερμότητα μπορεί να τροφοδοτηθεί με την καύση ενός μέρους του καυσίμου. Από την άλλη πλευρά, το ποσό της θερμότητας που αποβάλλεται από το ηλεκτρόδιο του SOFC είναι αρκετά υψηλό έτσι ώστε να τροφοδοτήσει την αναμόρφωση του καυσίμου με υδρατμό. Με αυτόν τον τρόπο, η αναμόρφωση μπορεί να πραγματοποιηθεί εσωτερικά του SOFC χωρίς την προσθήκη εξωτερικών αναμορφωτών. Για αυτό το λόγο, αυτός ο τύπος SOFC, το εσωτερικής αναμόρφωσης- internal-reforming- SOFC (IR-SOFC), εξοικονομεί την ενέργεια του καυσίμου που υπήρχε η πιθανότητα να καταναλωθεί στον εξωτερικό αναμορφωτή και η απόδοση της μετατροπής ενέργειας του συνδυασμένου συστήματος είναι πολύ υψηλή [36]. Στην περίπτωση της απευθείας εσωτερικής αναμόρφωσης SOFC (DIR-SOFC), η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό λαμβάνει χώρα απευθείας πάνω στην άνοδο, για αυτό το υλικό της ανόδου πρέπει να είναι κατάλληλο για την συγκεκριμένη αντίδραση αναμόρφωσης.

Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό συνοψίζεται στην παρακάτω αντίδραση [37]:

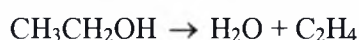
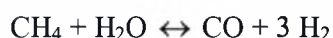
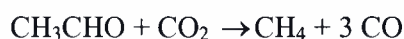
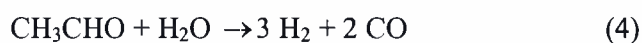
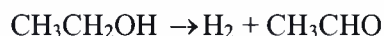
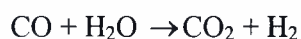
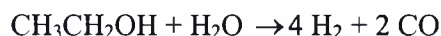


Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να ξαναγραφεί ως το άθροισμα των δύο ακόλουθων αντιδράσεων :

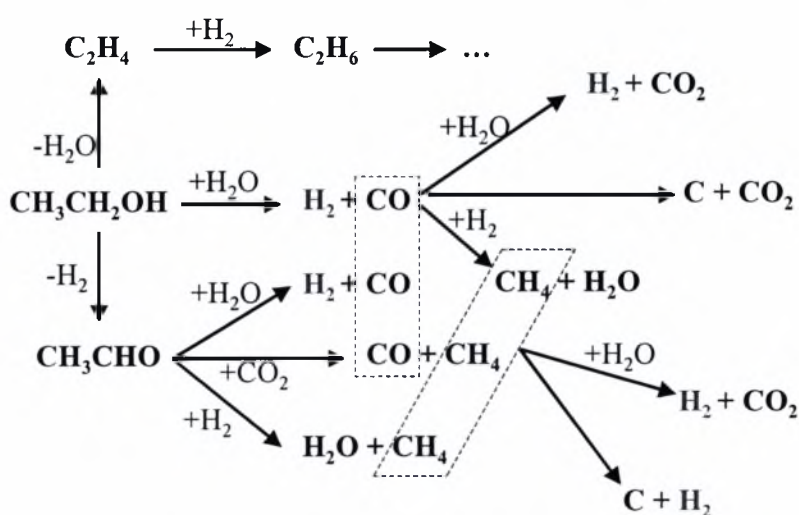


Η αντίδραση (3) δείχνει ότι το 50% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό, πράγμα το οποίο προσδίδει στη διεργασία σημαντικά αυξημένη ενεργειακή απόδοση, εφόσον το νερό λειτουργεί ως καύσιμο.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης είναι:

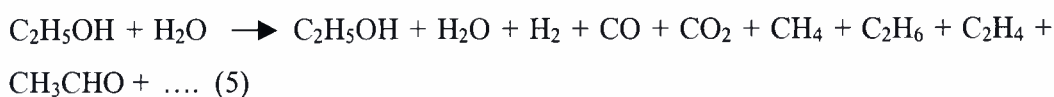


Το πλήρες σύστημα αντιδράσεων για το παραπάνω σύστημα φαίνεται καλύτερα στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 5. 3 Το πλήρες δίκτυο αντιδράσεων κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό [54].

Κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, διάφορες ενώσεις εμφανίζονται στην έξοδο του αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένων παραπροϊόντων, καθώς επίσης και αιθανόλης και νερού που δεν έχουν αντιδράσει :



Το κυριότερο πρόβλημα κατά τη καταλυτική αντίδραση είναι ο σχηματισμός άνθρακα (coke), όπως φαίνεται και από το δίκτυο αντιδράσεων. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η μεγάλη συγκέντρωση νερού, η οποία τείνει να καταστρέψει μηχανικά την καταλυτική φάση. Για τη διεξαγωγή της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης απαιτείται κατάλληλος καταλύτης ο οποίος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα και θερμοχημική σταθερότητα με το χρόνο χρήσης και να είναι ιδιαίτερα εκλεκτικός για την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Για αυτό το λόγο, αναπτύσσονται όλο και περισσότεροι νέοι καταλύτες για τη βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό. Η ερευνητική ομάδα του M. Benito [38] συνέθεσε τρεις καταλύτες για SER (*Steam Ethanol Reforming*) με διαφορετικές ενεργές φάσεις (*Ni*, *Cu* και *Co*) υποστηριζόμενους σε ζirkονία και καταχωρημένους με τις ονομασίες ICP3004, ICP2307 και ICP0503, αντίστοιχα. Ανάμεσα σε αυτούς ο ICP3004 και ο ICP0503 παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα, παρέχοντας μετατροπή της αιθανόλης έως και 100% και υψηλής εκλεκτικότητας σε υδρογόνο (70%) στους 700°C. Οι Nishiguchi και Matsumoto [39] μελέτησαν την αναμόρφωση της αιθανόλης σε *CuO/CeO₂* και παρατήρησαν ότι στους 260°C τα κύρια προϊόντα ήταν ακεταλδεΐδη και υδρογόνο ενώ στους 380°C το κύριο προϊόν ήταν ακετόνη. Οι F. Frusteri και S. Freni [40] μελέτησαν τη συμπεριφορά του καταλυτικού συστήματος *Ni/MgO* και παρατήρησαν ότι είναι πολύ εκλεκτικό στο σχηματισμό *H₂*. Επίσης οι Liguras και Kondarides [41] παρατήρησαν ότι οι υποστηριζόμενοι καταλύτες *Rh* είναι σημαντικά πιο ενεργοί και εκλεκτικοί για SER για την παραγωγή ενός καυσίμου πλούσιου σε υδρογόνο, αν συγκριθούν με καταλύτες *Pt*, *Ru* και *Pd* παρόμοιου περιεχομένου σε μέταλλα. Ακόμη, διεξήχθησαν μακροπρόθεσμες δοκιμές κάτω από δύσκολες συνθήκες και έδειξαν ότι ο καταλύτης είναι αποδεκτά σταθερός και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου σε εφαρμογές κυψελίδων καυσίμων. Οι Fatsikostas και Kondarides [42] μελέτησαν την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό σε καταλύτες *Ni* υποστηριζόμενοι σε *La₂O₃*, *Al₂O₃*, *YSZ* και *MgO*. Ο *Ni/La₂O₃* καταλύτης, ο οποίος χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα στο υδρογόνο για την SER. Σε αντίθεση με τους καταλύτες *Ni* υποστηριζόμενους σε *Al₂O₃*, *YSZ* και *MgO*, ο καταλύτης *Ni/La₂O₃* εμφανίζει καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα, η οποία μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας την θερμοκρασία της αντίδρασης και την αναλογία νερού προς αιθανόλης στην τροφοδοσία.

5.4 Παράμετροι της καταλυτικής αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό

Στη συνέχεια ακολουθεί μία σύντομη παρουσίαση των σχέσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των διαφόρων παραμέτρων και ιδιοτήτων της καταλυτικής αντίδρασης.

5.4.1 Μετατροπή (Conversion)

Η μετατροπή X των αντιδρώντων αποτελεί το μέτρο της αντιδραστικότητας τους και ορίζεται σαν το κλάσμα των moles ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται στην αντίδραση. Για την αιθανόλη ισχύει:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{100 \cdot (C_{\text{EtOH}_{\text{in}}} - C_{\text{EtOH}_{\text{out}}})}{C_{\text{EtOH}_{\text{in}}}} \quad (5.2)$$

όπου, $C_{\text{EtOH}_{\text{in}}}$ το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και $C_{\text{EtOH}_{\text{out}}}$ το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να έχει αντιδράσει.

5.4.2 Εκλεκτικότητα (Selectivity)

Η εκλεκτικότητα S ορίζεται ως το πηλίκο των moles του σχηματιζόμενου επιθυμητού προϊόντος δια τα moles του μετατρεπόμενου αντιδρώντος. Έτσι οι εκλεκτικότητες των προϊόντων είναι οι εξής:

Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου δίνεται από τη σχέση:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2}}{3 \cdot (C_{\text{EtOH}_{\text{in}}} - C_{\text{EtOH}_{\text{out}}}) + (C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{in}}} - C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{out}}})}, \quad (5.3)$$

όπου, C_{H_2} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μονοξειδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα, $C_{\text{EtOH}_{\text{in}}}$ και $C_{\text{EtOH}_{\text{out}}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα, $C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{in}}}$ και $C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{out}}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο του

νερού που πρόκειται να αντιδράσει και εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα.

Η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα ορίζεται ως:

$$S_{CO} = \frac{100 \cdot C_{CO}}{2 \cdot (C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad (5.4)$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{CO} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μονοξειδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα ορίζεται ως:

$$S_{CO_2} = \frac{100 \cdot C_{CO_2}}{2 \cdot (C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad (5.5)$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{CO_2} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του διοξειδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η εκλεκτικότητα του μεθανίου ορίζεται ως:

$$S_{CH_4} = \frac{100 \cdot C_{CH_4}}{2 \cdot (C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad (5.6)$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{CH_4} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης ορίζεται ως:

$$S_{ACET} = \frac{100 \cdot C_{ACET}}{(C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad (5.7)$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{ACET} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο της ACET στην έξοδο του αντιδραστήρα.

5.5 Παρασκευή του καταλύτη

Στα πειράματα που έγιναν χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια με επιφάνειες ίσες με 2 cm^2 , 1 cm^2 και $0,2 \text{ cm}^2$ περίπου για το ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό και το αναφοράς αντίστοιχα. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι αυτό που λειτουργούσε και ως καταλύτης. Η κατασκευή αυτών των ηλεκτροδίων έγινε με την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών, με διαδοχικές επαλείψεις, αιωρήματος μεταλλικού αργύρου σε διαλύτη. Η τεχνική αυτή επιτρέπει τη δημιουργία στρωμάτων Ag πάχους 5-20 μm και εξασφαλίζει πολύ καλή προσκόλληση των κρυστάλλων του καταλύτη στην επιφάνεια του κεραμικού αντιδραστήρα. Αυτό είναι απαραίτητο για την ύπαρξη καλής ηλεκτρικής επαφής μεταξύ όλων των κρυσταλλωτών που αποτελούν την καταλυτική επιφάνεια. Για να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός αγωγιμότητας η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο με τρεις φορές. Πριν από αυτό όμως προηγείται η διαδικασία καθαρισμού του αντιδραστήρα για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών από τις επιφάνειές του. Αυτή γίνεται με αργή θέρμανση του αντιδραστήρα σταδιακά μέχρι τους 900°C και η επίσης αργή επαναφορά του σε θερμοκρασία δωματίου ενώ στη συνέχεια πλένεται με ακετόνη και απιονισμένο νερό.

Ύστερα από την επάλειψη του αιωρήματος του Ag και στις δύο πλευρές του πυθμένα ακολουθεί ξήρανση στους 120°C για περίπου 30 min και αμέσως μετά θέρμανση στους 400°C για δύο περίπου ώρες, έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει όσο το δυνατόν πιο αργά η καύση του οργανικού διαλύτη και να προσκολληθούν καλύτερα οι κρύσταλλοι του Ag στην επιφάνεια του πυθμένα του αντιδραστήρα. Τέλος η θερμοκρασία αυξάνεται στους 875°C και διατηρείται εκεί για περίπου μισή ώρα για

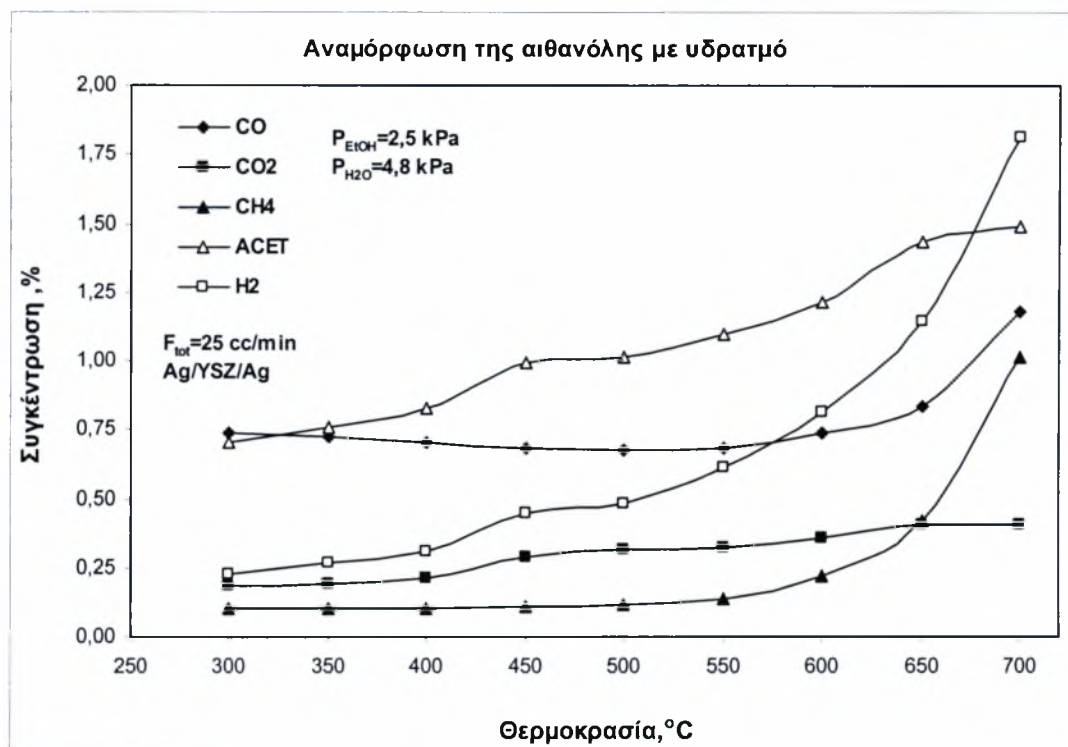
να σταθεροποιήσει τον καταλύτη και να τον προετοιμάσει να λειτουργήσει σε θερμοκρασίες έως 700°C. Αυτό το τελευταίο στάδιο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή διότι βρίσκεται κοντά στη θερμοκρασία τήξης του Ag, που είναι 970°C, διότι μπορεί να καταστραφεί ο καταλύτης. Ακόμα, στη θερμοκρασία αυτού του σταδίου ο Ag υφίσταται, έως ένα βαθμό, πυροσυσσωμάτωση (sintering), η οποία οδηγεί στο σχηματισμό χονδρόκοκκων κρυσταλλύτων Ag και κατά συνέπεια μείωση της τριεπιφάνειας Ag-YSZ-αέρας φάσης. Κατά αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να ελεγχθεί, μέχρι κάποιο βαθμό βέβαια, το μέγεθος της τριεπιφάνειας. Αξίζει να αναφερθεί ότι η επιβολή ρεύματος οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της πυροσυσσωμάτωσης του στρώματος του Ag, γεγονός που δεν επιτρέπει την επιβολή μεγάλων ρευμάτων χωρίς την αλλοίωση του καταλύτη. Είναι απαραίτητο σε όλα τα στάδια θέρμανσης να διατηρηθεί αργός ρυθμός θέρμανσης, της τάξεως των 200 °C/ώρα, ώστε να αποφευχθεί η θραύση του κεραμικού καταλύτη λόγω διαστολών αλλά και ο πιθανός σχηματισμός μικρών σχισμάτων (blistering) [50].

5.6 Πειράματα παρουσία καταλύτη

Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν παρουσία καταλύτη Ag. Εξετάστηκε η αντίδραση καταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης για διαφορετικές ροές ($F=25, 50, 100 \text{ cm}^3/\text{min}$) και για διαφορετικούς λόγους νερού προς αιθανόλης σε υγρή φάση ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} (\text{l})= 2/1, 3/1, 4/1$) σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 300°C έως 700°C.

5.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης

Η θερμοκρασία αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν μια χημική αντίδραση. Είναι χαρακτηριστικό ότι είναι η μοναδική παράμετρος από την οποία εξαρτάται η σταθερά ισορροπίας K μιας χημικής αντίδρασης. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων, στη μετατροπή της αιθανόλης και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης. Επίσης, εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς σχηματισμού και κατανάλωσης των προϊόντων και του καυσίμου αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διάλυμα αιθανόλης και νερού με λόγο υγρής φάσης $\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O} = 1/3$



Σχήμα 5. 4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F_{\text{tot}}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8 \text{ kPa}$.

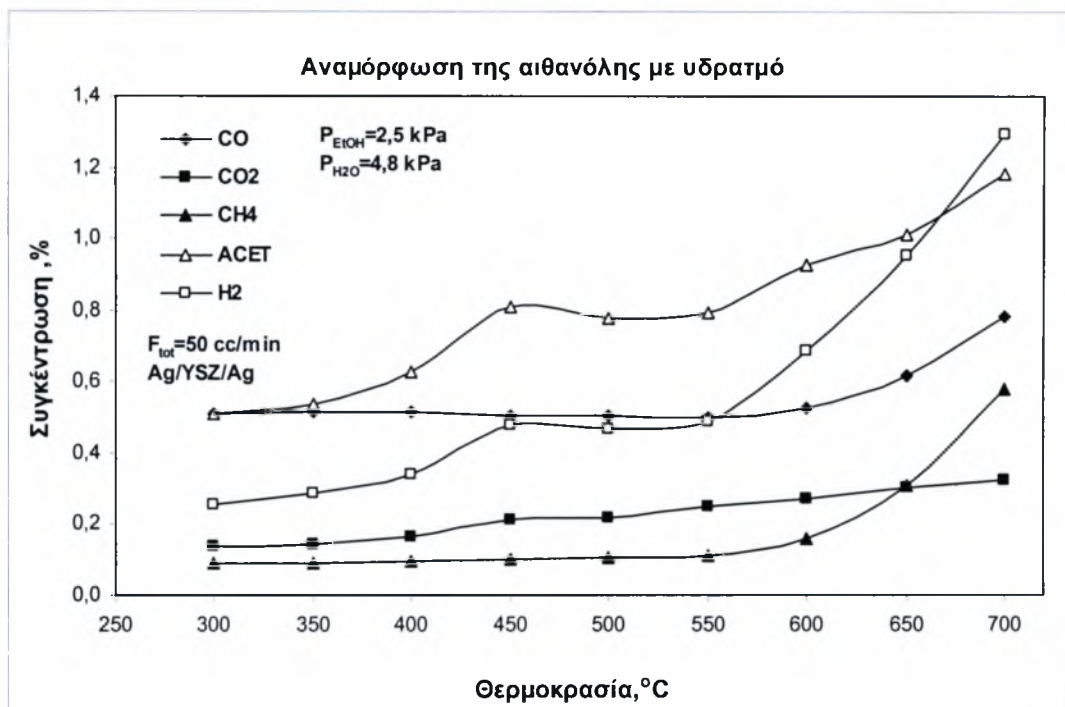
Στο παραπάνω διάγραμμα περιγράφεται η μεταβολή της σύστασης του αερίου μίγματος αιθανόλης και υδρατμών στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης, για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Παρατηρείται ότι παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνονται αισθητά οι συγκεντρώσεις όλων των προϊόντων εκτός από αυτή του CO₂ στην οποία η αύξηση είναι πολύ μικρή. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του H₂ αυξάνεται ραγδαία μετά τους 500°C από την τιμή 0,483% κ.ο. και στους 700°C φτάνει στη μεγαλύτερη τιμή της 1,815% κ.ο.. Αξιοσημείωτη είναι και η αύξηση της συγκέντρωσης του CH₄ μετά τους 550 °C όπου από 0,135 % φτάνει στην τιμή 1,01 % στους 700°C. Παράλληλα παρατηρείται ότι στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών σταματάει η αυξητική τάση της ακεταλδεΐδης ενώ αυξάνεται το CO. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην αντίδραση αφυδρογόνωσης της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη, η οποία στην συνέχεια διασπάται σε μεθάνιο και μονοξείδιο (αντιδράσεις 1 & 2).



(αντίδραση 1)

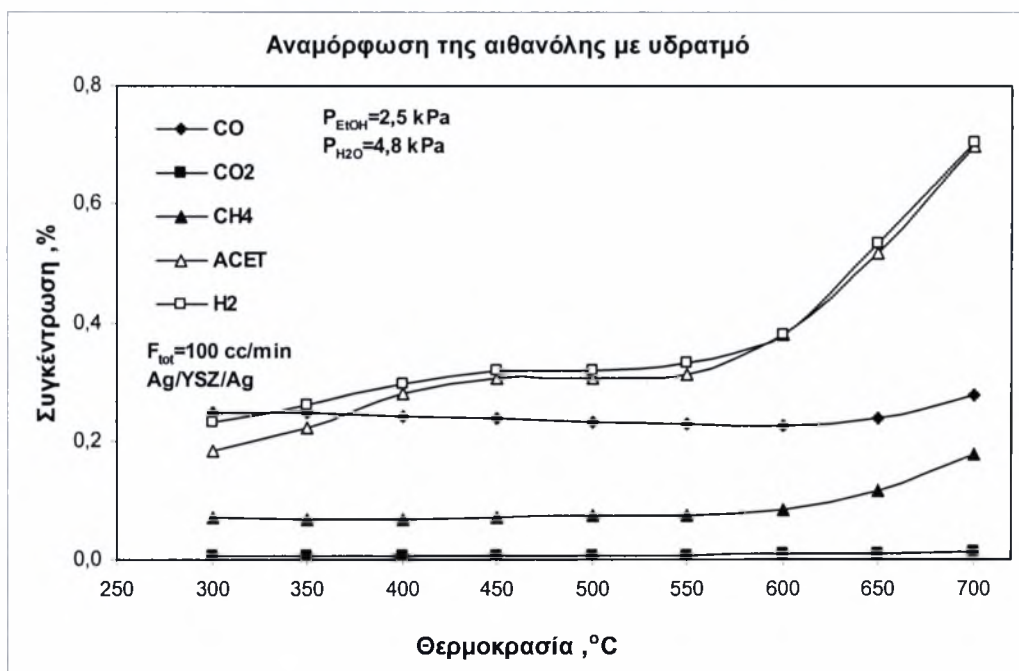


(αντίδραση 2)



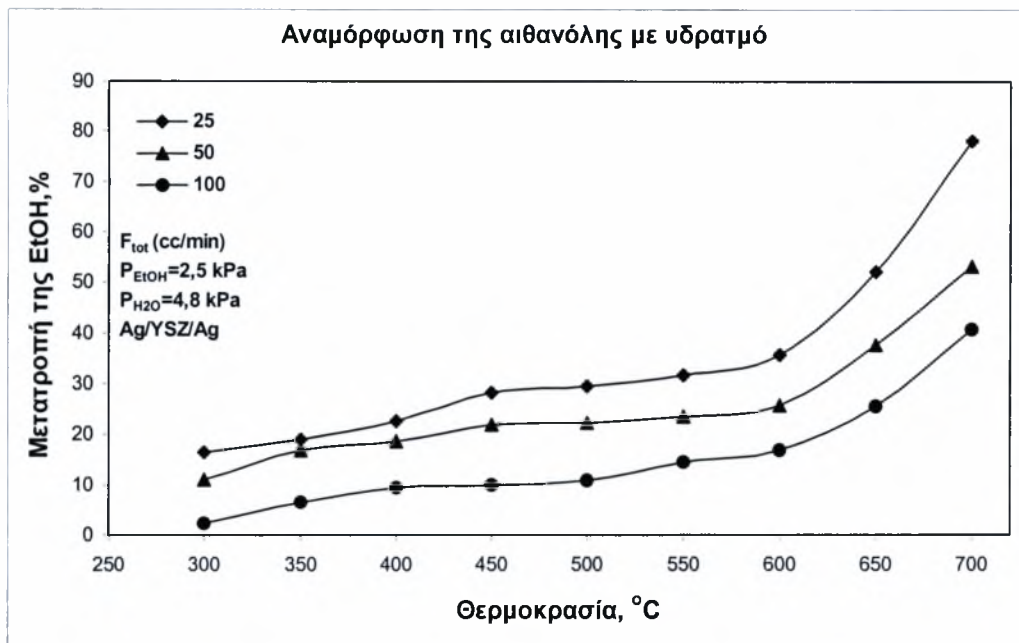
Σχήμα 5. 5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F_{\text{tot}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8 \text{ kPa}$.

Στο σχήμα 5.5 περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Παρατηρείται και εδώ η ίδια περίπου συμπεριφορά με το προηγούμενο διάγραμμα με τη διαφορά ότι τώρα οι συγκεντρώσεις των προϊόντων είναι μικρότερες. Το γεγονός αυτό όμως ήταν σχετικά αναμενόμενο αφού λόγω της μεγαλύτερης ροής δίνεται λιγότερος χρόνος στα αντιδρώντα να πραγματοποιήσουν την αντίδραση. Μία ακόμα διαφορά είναι ότι σε αυτό το διάγραμμα υπάρχει ένα πλατό στις τιμές του H_2 και της ακεταλδεϋδης για θερμοκρασίες από 450°C έως 550°C . Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του H_2 αυξάνεται μετά τους 400°C και από το 0,34% φτάνει το 0,47%, τιμή την οποία διατηρεί μέχρι τους 550°C . Στη συνέχεια αποκτά και πάλι αυξητική τάση και στους 700°C είναι 1,295%. Όμοια συμπεριφορά έχει και η ακεταλδεϋδης της οποίας η συγκέντρωση ξεκινά από 0,51%, στους 450°C έως τους 550°C δημιουργεί ένα πλατό με τιμή 0,8% και τελικά, στους 700°C φτάνει το 1,18%. Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του CH_4 μετά τους 550°C , όπου ήταν 0,11%, αυξάνεται και φτάνει το 0,58% στους 700°C . Το CO , όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, αυξάνεται μετά τους 600°C .



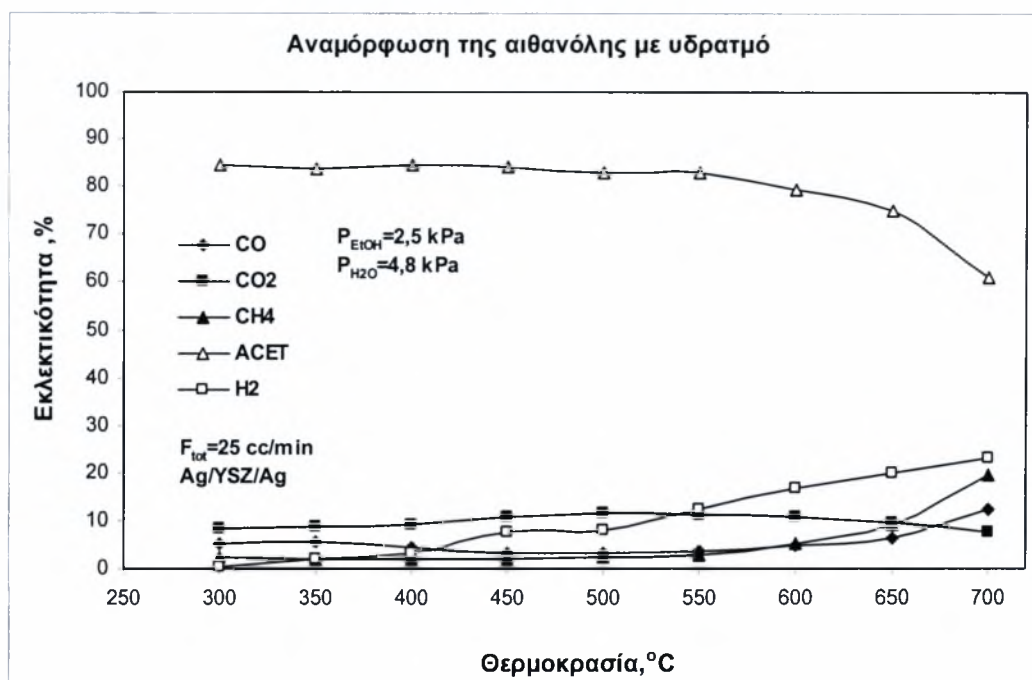
Σχήμα 5. 6 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F_{tot}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8 \text{ kPa}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται περιγραφή της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για συνολική ροή $F_{tot}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Είναι έντονη η ομοιότητα με το αντίστοιχο διάγραμμα για $F_{tot}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ αφού παρατηρούνται ακόμα και τα ίδια πλατό στις για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών (450°C έως 550°C) με τις συγκεντρώσεις των προϊόντων τώρα να είναι ακόμα μικρότερες εξαιτίας της ακόμα μεγαλύτερης ροής. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του H_2 αυξάνεται από τους 300°C έως τους 450°C και από το 0,23% φτάνει στο 0,32%, τιμή την οποία διατηρεί μέχρι τους 550°C. Στη συνέχεια αποκτά ξανά αυξητική τάση και στους 700°C είναι 0,7%. Όμοια συμπεριφορά έχει και η ακεταλδεΐδη της οποίας η συγκέντρωση ξεκινά από 0,18% στους 300°C, από τους 450°C έως τους 550°C δημιουργεί ένα πλατό με τιμή 0,3% και τέλος, στους 700°C φτάνει το 0,7%. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του CH_4 , μετά τους 550°C, όπου έχει τιμή 0,07%, αυξάνεται και φτάνει το 0,17% στους 700°C. Σε αυτή τη ροή η συγκέντρωση του CO δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα.



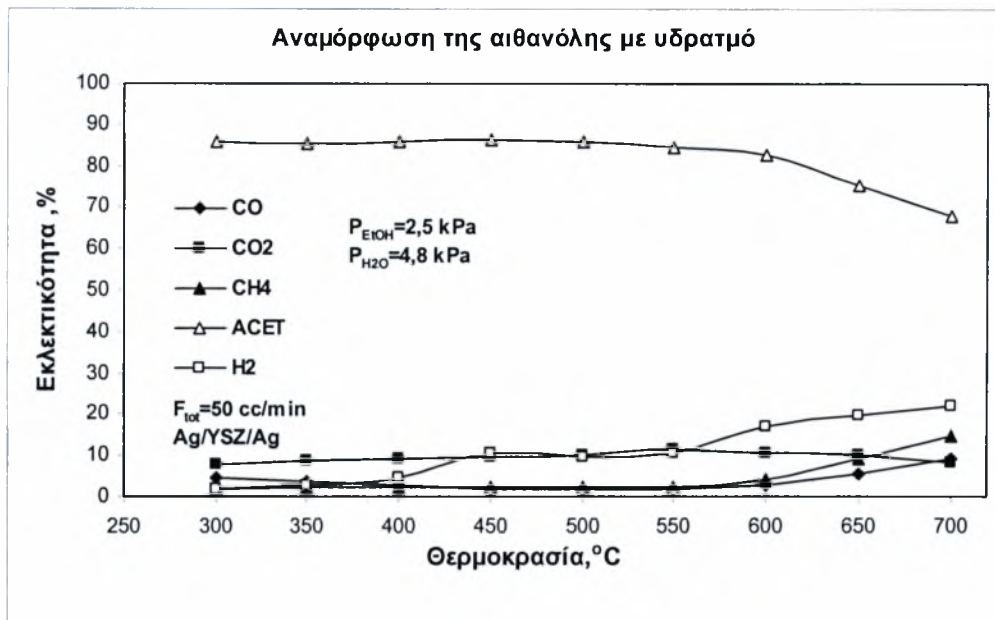
Σχήμα 5. 7 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5$ kPa και $P_{H_2O}=4,8$ kPa.

Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται περιγραφή της επίδρασης της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης στις ροές που προηγουμένως εξετάστηκαν οι συγκεντρώσεις των προϊόντων. Είναι χαρακτηριστικό σε κάθε ροή ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ταυτόχρονα αυξάνεται και η μετατροπή της αιθανόλης και ότι μετά τους 600°C αυξάνεται πιο γρήγορα, γεγονός το οποίο φαίνεται από τη μεγαλύτερη κλίση των καμπυλών στο διάστημα αυτό. Να σημειωθεί ακόμα ότι όσο πιο μικρή είναι η ροή τόσο πιο μεγάλες είναι οι μετατροπές. Αυτό, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, οφείλεται στο ότι τα αντιδρώντα έχουν στη διάθεσή τους περισσότερο χρόνο για να πραγματοποιήσουν την αντίδραση. Πιο συγκεκριμένα, για $F_{tot}=100$ cm³/min η μετατροπή της αιθανόλης ξεκινά από το 2,4% στους 300°C, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 600°C φτάνοντας το 16,7% και τέλος αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό μέχρι τους 700°C όπου και παίρνει την τιμή 40,6%. Κατά ανάλογο τρόπο, για $F_{tot}=50$ cm³/min η μετατροπή της αιθανόλης ξεκινά από το 10,8% στους 300°C, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 600°C φτάνοντας το 25,6% και τέλος αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό μέχρι τους 700°C όπου και παίρνει την τιμή 53,2%. Τέλος, για $F_{tot}=25$ cm³/min η μετατροπή της αιθανόλης ξεκινά από το 16,4% στους 300°C, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 600°C φτάνοντας το 35,5% και τέλος αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό μέχρι τους 700°C όπου και παίρνει την τιμή 78,1%.



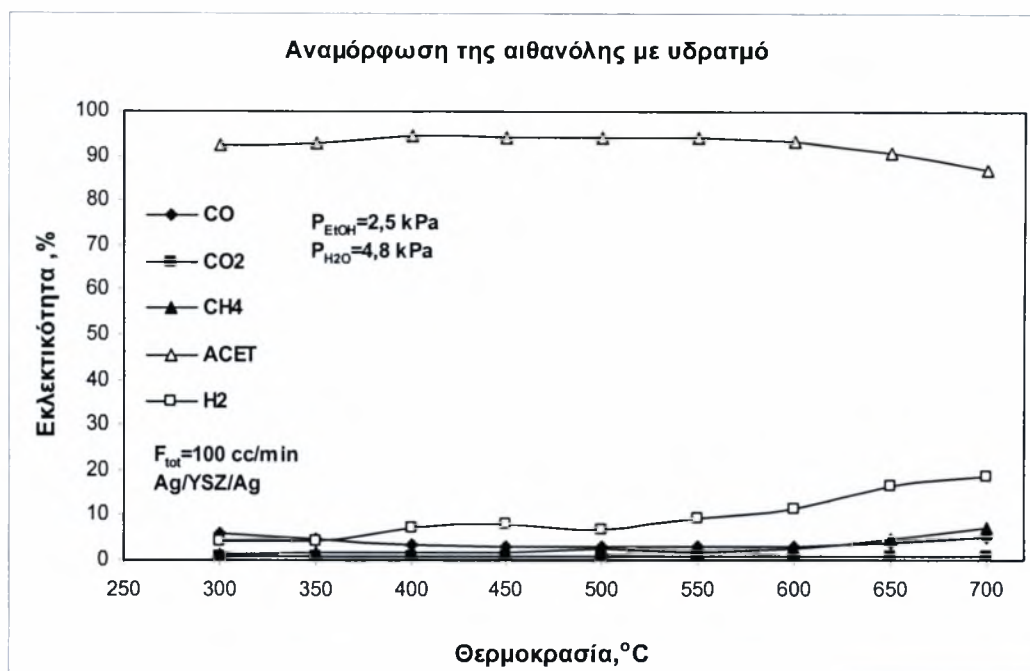
Σχήμα 5. 8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}} = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}} = 2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8 \text{ kPa}$.

Στο σχήμα 5.8 περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων της αναμόρφωσης της αιθανόλης, σε συνολική ροή $F_{\text{tot}} = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η μεταβολή στην εκλεκτικότητα των προϊόντων παραμένει σχεδόν στάσιμη μέχρι τους 550°C . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550°C , η εκλεκτικότητα των προϊόντων CO και CH₄ αυξάνει μέχρι τους 700°C που παίρνουν και τη μέγιστη τιμή τους 12,25% και 19,39% αντίστοιχα. Αντίθετα οι εκλεκτικότητες των ACET και CO₂ παρουσιάζουν πτωτική τάση και στους 700°C φτάνουν στη χαμηλότερη τιμή τους 60,78% και 7,59% αντίστοιχα. Εξάιρεση αποτελεί το υδρογόνο του οποίου η εκλεκτικότητα παρουσιάζει αυξητική τάση από τους 300°C με μέγιστη τιμή 22,94% στους 700°C . Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση της καμπύλης της ACET και του CO₂ δεν οφείλεται στην μείωση της συγκέντρωσής τους αφού αν παρατηρήσει κανείς το σχήμα 5.4 θα διαπιστώσει ότι η συγκέντρωσή τους αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αυτό που συμβαίνει είναι η δραματική αύξηση των υπολοίπων προϊόντων με αποτέλεσμα τη μικρότερη συμμετοχή των όρων της ACET και του CO₂ στον τύπο εύρεσης της εκλεκτικότητας.



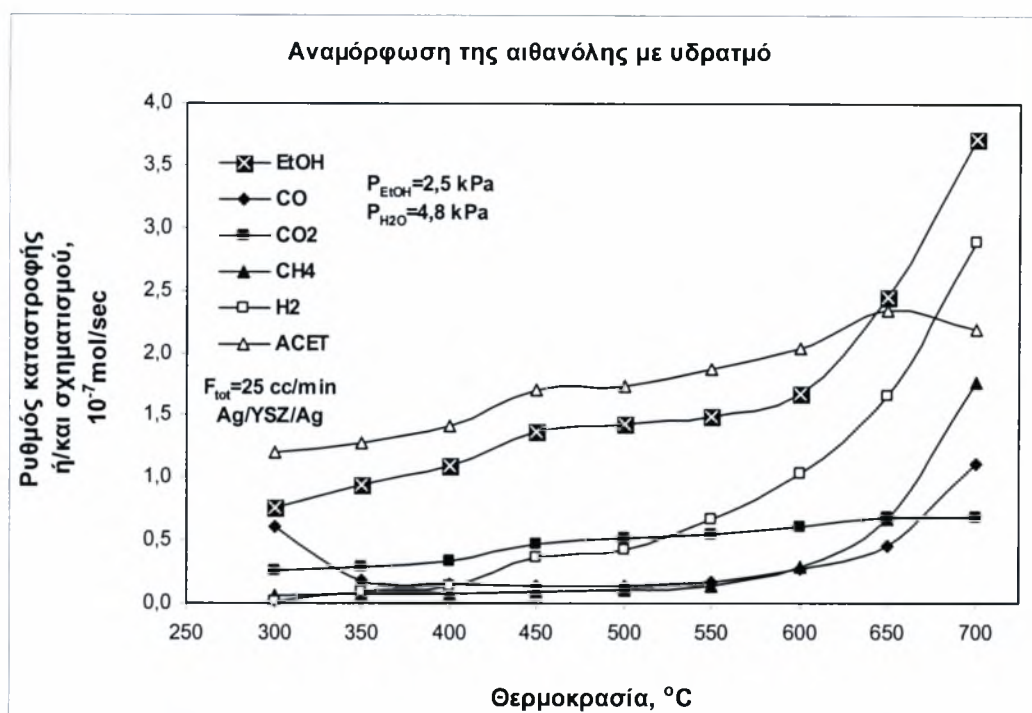
Σχήμα 5. 9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8 \text{ kPa}$.

Στο σχήμα 5.9 περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων της αναμόρφωσης της αιθανόλης, σε συνολική ροή $F_{\text{tot}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Μπορεί κανείς εύκολα να παρατηρήσει ότι η συμπεριφορά των εκλεκτικότητων είναι παρόμοια με αυτή της προηγούμενης ροής. Η εκλεκτικότητα των προϊόντων παρουσιάζει ένα πλάτο μέχρι τους 500°C . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550°C , η εκλεκτικότητα των προϊόντων CO και CH₄ αυξάνει μέχρι τους 700°C που παίρνουν και τη μέγιστη τιμή τους 9,05% και 14,55% αντίστοιχα. Αντίθετα οι εκλεκτικότητες των ACET και CO₂ παρουσιάζουν πτωτική τάση και στους 700°C φτάνουν στη χαμηλότερη τιμή τους 67,98% και 8,42% αντίστοιχα. Η μεταβολή στην εκλεκτικότητα του υδρογόνου παρουσιάζει μια ελαφρά αύξηση στο εύρος των θερμοκρασιών από $300\text{--}400^\circ\text{C}$ με μέγιστη τιμή 4,53%. Στους $450\text{--}550^\circ\text{C}$ παρουσιάζει ένα πλάτο με μέση τιμή περίπου 10,5%. Μετά τους 550°C η αύξηση είναι ραγδαία και φθάνει 22,018% στους 700°C .



Σχήμα 5. 10 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8 \text{ kPa}$.

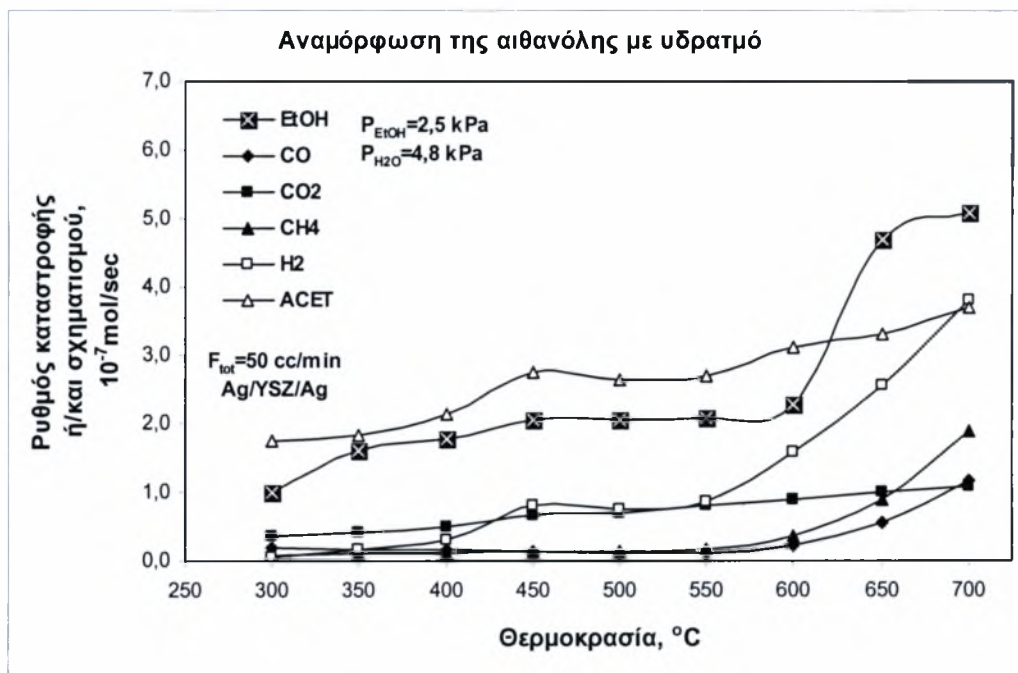
Στο σχήμα 5.10 περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των κύριων προϊόντων της αναμόρφωσης της αιθανόλης, σε συνολική ροή $F_{\text{tot}}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Παρατηρείται ότι για την ακεταλδεΐδη η εκλεκτικότητα είναι σχεδόν σταθερή μέχρι τους 550°C , με τιμή $94,15\%$, και από εκεί μέχρι τους 700°C μειώνεται στο $86,88\%$. Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου στους 300°C είναι στο $4,26\%$ και παρουσιάζει μία τάση αύξησης με την άνοδο της θερμοκρασίας, η οποία διακόπτεται από τους 400°C έως τους 500°C , όπου παραμένει σταθερή με τιμή περίπου $7,1\%$ και τελικά, στους 700°C παίρνει την τιμή $18,55\%$. Η εκλεκτικότητα του CO στους 300°C είναι στο $5,84\%$, στη συνέχεια μειώνεται μέχρι τους 450°C , όπου παίρνει τιμή $3,09\%$, παραμένει σταθερή μέχρι τους 600°C και τελικά αυξάνεται και πάλι και στους 700°C φτάνει το $7,16\%$. Η εκλεκτικότητα του CH_4 παραμένει σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα μέχρι τους 600°C , όπου έχει τιμή $2,66\%$ και τελικά αυξάνεται και στους 700°C φτάνει το $7,16\%$. Τέλος η εκλεκτικότητα του CO_2 δεν παρουσιάζει μεταβολή και βρίσκεται συνεχώς κάτω από το 1% .



Σχήμα 5. 11 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για συνολική ροή $F_{\text{tot}} = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}} = 2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8 \text{ kPa}$.

Στο σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 600°C , που έχει την τιμή $1,68 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, ενώ πιο πάνω από αυτή τη θερμοκρασία η αύξηση είναι ακόμα μεγαλύτερη και τελικά στους 700°C φτάνει το $3,7 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Ανάλογα συμπεριφέρεται και ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 αφού είναι κύριο προϊόν της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης. Έτσι, αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 600°C , που έχει την τιμή $1,04 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, ενώ πιο πάνω από αυτή τη θερμοκρασία η αύξηση είναι ακόμα μεγαλύτερη και τελικά στους 700°C φτάνει το $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο ρυθμός σχηματισμού της ACET, ο οποίος ενώ πάνω από τους 600°C , όπου η τιμή του είναι $2,03 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, παρουσιάζει τάση αύξησης φτάνοντας το $2,34 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, τελικά μειώνεται στο $2,18 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, γεγονός που οφείλεται στη διάσπαση της ακεταλδεΐδης. Σε αυτό οφείλεται και η άνοδος του ρυθμού σχηματισμού του CH_4 και του CO σε αυτές τις

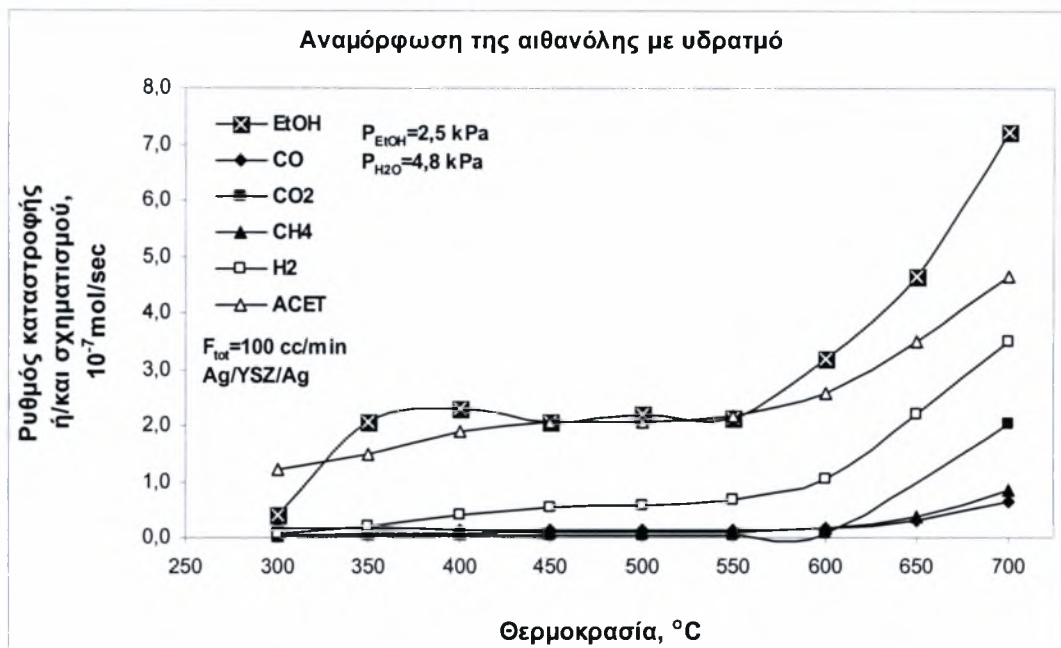
θερμοκρασίες από το $0,29 \times 10^{-7}$ mol/sec στο $1,76 \times 10^{-7}$ mol/sec και από το $0,28 \times 10^{-7}$ mol/sec στο $1,12 \times 10^{-7}$ mol/sec αντίστοιχα.



Σχήμα 5. 12 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για συνολική ροή $F_{tot}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{H2O}=4,8 \text{ kPa}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για ροή $F_{tot}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης, όπως και πριν, αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 600°C , που έχει την τιμή $2,27 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, ενώ ύστερα η αύξηση είναι πολύ μεγαλύτερη και τελικά στους 700°C φτάνει το $5,07 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C , που έχει την τιμή $0,31 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, ενώ από τους 450°C έως τους 550°C παρουσιάζεται ένα πλατό με τιμή $0,8 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Τελικά παρουσιάζεται πάλι αύξηση και στους 700°C ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 φτάνει το $3,81 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Στην ακεταλδεΐδη παρατηρείται επίσης ένα πλατό στις ίδιες θερμοκρασίες με το H_2 , με τιμή $2,69 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Κατά τα άλλα παρουσιάζεται μία σταθερή τάση αύξησης και στους 700°C η τιμή ρυθμού σχηματισμού της είναι $3,68 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Η άνοδος του ρυθμού σχηματισμού του CH_4 και του CO από τους 600°C έως τους 700°C είναι

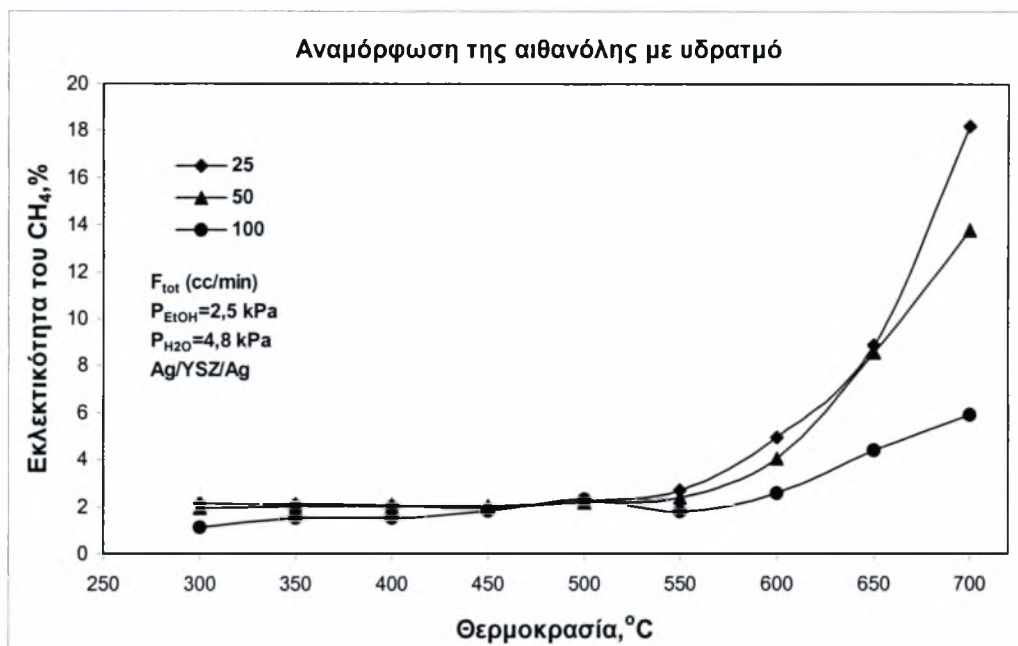
από το $0,35 \times 10^{-7}$ mol/sec στο $1,88 \times 10^{-7}$ mol/sec και από το $0,23 \times 10^{-7}$ mol/sec στο $1,17 \times 10^{-7}$ mol/sec αντίστοιχα.



Σχήμα 5. 13 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για συνολική ροή $F_{tot}=100\text{cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5\text{kPa}$ και $P_{H_2O}=4,8\text{kPa}$.

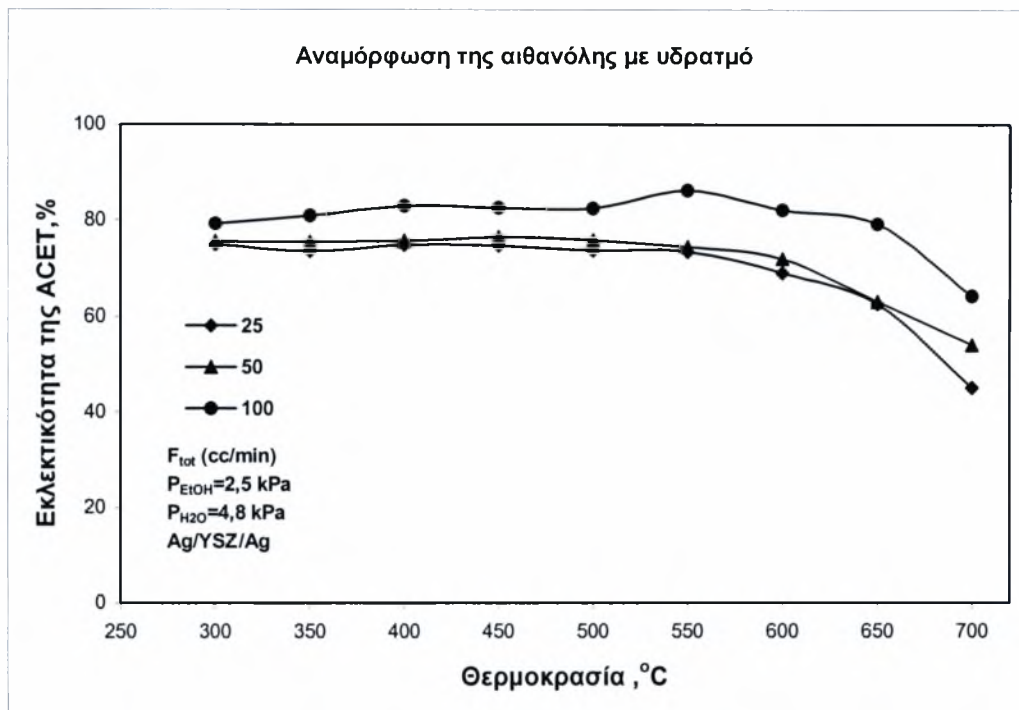
Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για ροή $F_{tot}=100\text{ cm}^3/\text{min}$. Σε αυτή την περίπτωση είναι χαρακτηριστικό ότι όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν την ίδια τάση αλλά και το ότι πριν τους 550°C οι ρυθμοί σχηματισμού των CH_4 , CO και CO_2 είναι σχεδόν μηδενικοί. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τους 400°C και την τιμή $2,3 \times 10^{-7}$ mol/sec, όπου και παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι τους 550°C ενώ μετά συνεχίζει την αυξητική του πορεία μέχρι τους 700°C και το $7,24 \times 10^{-7}$ mol/sec. Ανάλογα, ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεΐδης αυξάνεται μέχρι τους 450°C και την τιμή $2,07 \times 10^{-7}$ mol/sec, όπου και παραμένει σταθερός μέχρι τους 550°C ενώ μετά αυξάνεται και πάλι μέχρι τους 700°C και το $4,65 \times 10^{-7}$ mol/sec. Επίσης, ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 αυξάνεται μέχρι τους 450°C και την τιμή $0,59 \times 10^{-7}$ mol/sec, όπου και παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι τους 550°C ενώ μετά αυξάνεται ξανά μέχρι τους 700°C φτάνοντας το $3,48 \times 10^{-7}$ mol/sec. Οι ρυθμοί σχηματισμού των CH_4 , CO και CO_2 είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα μέχρι τους 600°C ,

από όπου αρχίζουν να αυξάνονται και τελικά στους 700°C φτάνουν στις τιμές $0,86 \times 10^{-7}$ mol/sec, $0,63 \times 10^{-7}$ mol/sec και $2,05 \times 10^{-7}$ mol/sec.



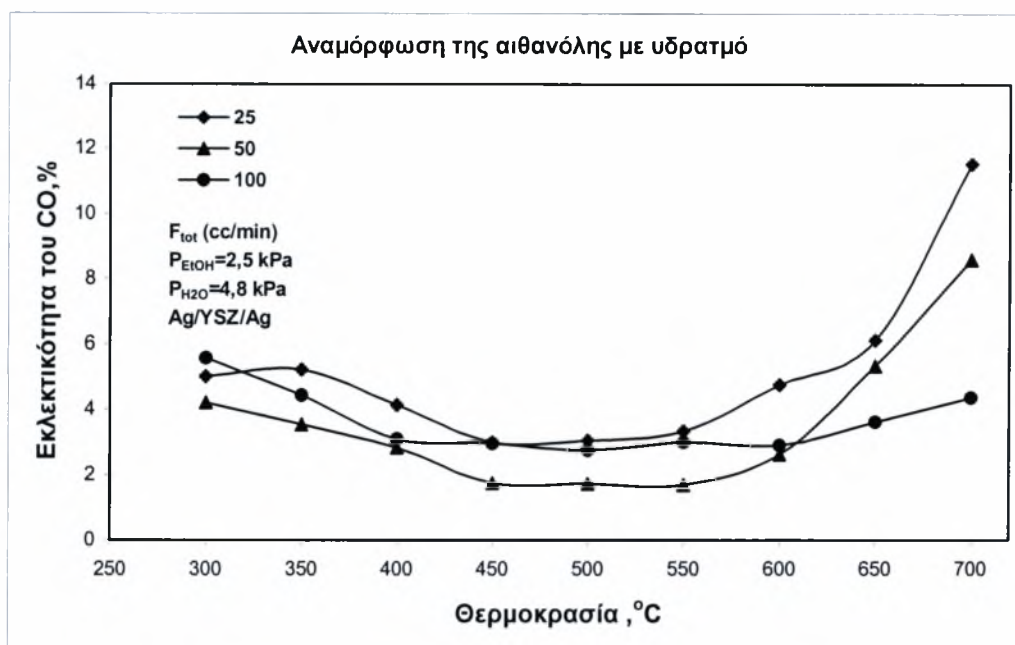
Σχήμα 5. 14 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις P_{EIOH}=2,5 kPa και P_{H2O}=4,8 kPa.

Στο υπερκείμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για τις ροές που μελετήθηκαν. Αυτό παρατηρείται εύκολα είναι ότι όλες οι καμπύλες του διαγράμματος έχουν την ίδια συμπεριφορά και ότι μέχρι τους 500°C, όπου σε όλες τις ροές σε εκείνο το σημείο η εκλεκτικότητα του μεθανίου είναι 2,3%, πορεύονται σχεδόν μαζί και αρχίζουν να ξεχωρίζουν από τους 550°C και μετά. Αυτό προφανώς συμβαίνει διότι πριν από τους 500°C δεν πραγματοποιείται η διάσπαση της αιθανόλης ώστε να παράγει CH₄. Οι τελικές τιμές της εκλεκτικότητας του μεθανίου είναι για F_{tot}=25 cm³/min 18,2%, για F_{tot}=50 cm³/min 13,8% και για F_{tot}=100 cm³/min 5,9%. Είναι χαρακτηριστικό ότι όσο πιο μικρή είναι η συνολική ροή τόσο πιο μεγάλες εκλεκτικότητες επιτυγχάνονται.



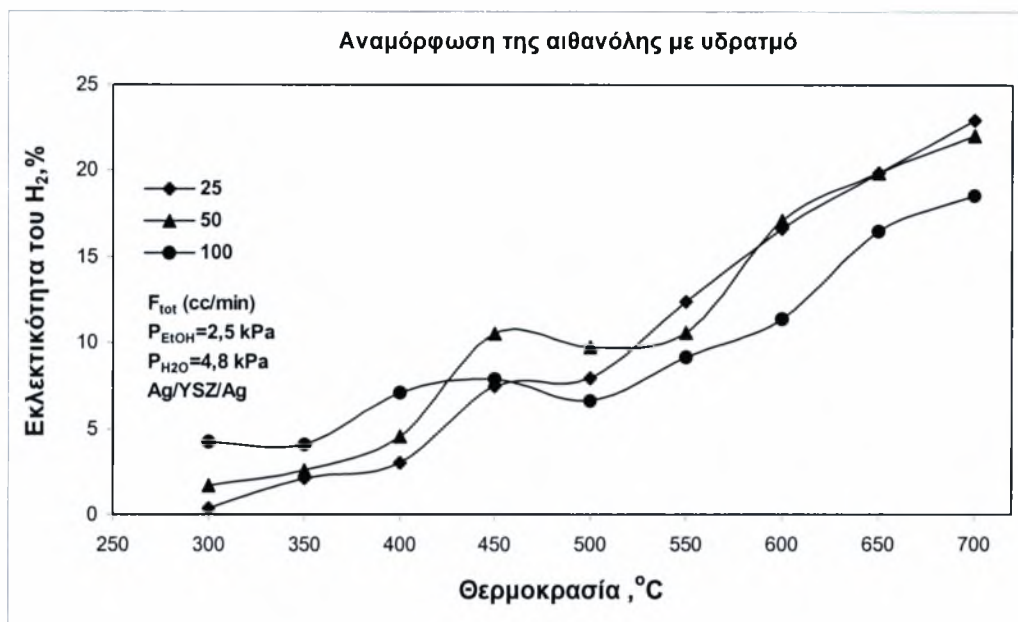
Σχήμα 5. 15 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ACET για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5$ kPa και $P_{H_2O}=4,8$ kPa.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης για διαφορετικές ροές. Αυτό παρατηρείται και πάλι εύκολα είναι ότι όλες οι καμπύλες του διαγράμματος έχουν την ίδια συμπεριφορά. Δεν πρέπει να προκαλεί σύγχυση το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας ενώ η συγκέντρωσή της, όπως φαίνεται από τα προηγούμενα διαγράμματα αυξάνεται. Αυτό που πραγματικά συμβαίνει είναι ότι αυξάνεται η συγκέντρωση των άλλων προϊόντων, μειώνοντας έτσι το ποσοστό της ACET ανάμεσα σε αυτά. Πιο συγκεκριμένα μέχρι τους 500°C οι τιμές της εκλεκτικότητας της ACET είναι για $F_{tot}=25$ cm^3/min 73,7%, για $F_{tot}=50$ cm^3/min 75,8% και για $F_{tot}=100$ cm^3/min 82,2% ενώ στους 700°C γίνονται 64,2% , 54% και 45,1% αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο πιο μικρή είναι η ροή τόσο πιο μικρή είναι και η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης στους 700°C , όπου και πραγματοποιείται με ευνοϊκότερες συνθήκες η αντίδραση.



Σχήμα 5. 16 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5$ kPa και $P_{H_2O}=4,8$ kPa.

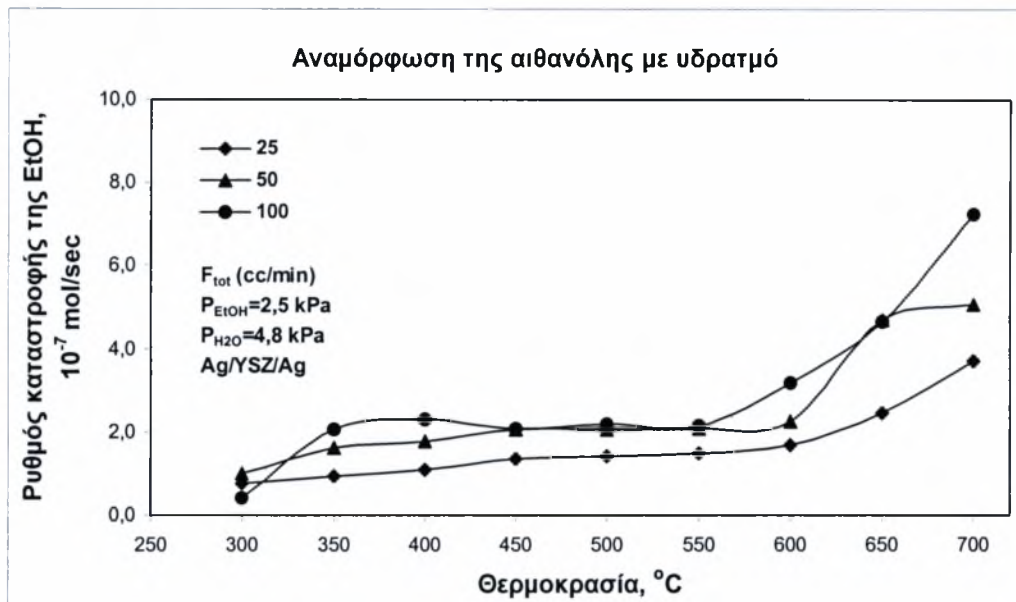
Στο διάγραμμα που προηγείται παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διαφορετικές ροές. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι όλες οι καμπύλες έχουν παρόμοια συμπεριφορά, δηλαδή από τους 300°C έως τους 450°C μειώνονται, από εκεί έως τους 550°C παραμένουν σταθερές και τέλος ως τους 700°C αυξάνονται και πάλι. Συγκεκριμένα, για $F_{tot}=25$ cm³/min η εκλεκτικότητα του CO έχει τιμή 5% στους 300°C, πέφτει στο 3% και διατηρείται σε αυτή περίπου την τιμή από τους 450°C έως τους 550°C και από εκεί μέχρι τους 700°C αυξάνεται και πάλι φτάνοντας το 11,5%. Για $F_{tot}=50$ cm³/min η εκλεκτικότητα του CO έχει τιμή 4,2% στους 300°C, πέφτει στο 1,7% και διατηρείται σε αυτή περίπου την τιμή από τους 450°C έως τους 550°C και από εκεί μέχρι τους 700°C αυξάνεται και πάλι φτάνοντας το 8,6%. Τέλος, για $F_{tot}=100$ cm³/min η εκλεκτικότητα του CO έχει τιμή 5,6% στους 300°C, πέφτει στο 2,9% και διατηρείται σε αυτή περίπου την τιμή από τους 450°C έως τους 550°C και από εκεί μέχρι τους 700°C αυξάνεται ελαφρώς φτάνοντας το 4,4%.



Σχήμα 5. 17 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του H₂ για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8 \text{ kPa}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του H₂ για τις ροές που μελετήθηκαν. Παρατηρείται με ευκολία ότι οι καμπύλες όλων των ροών εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή στην αρχή αυξάνονται ομαλά, στη συνέχεια εμφανίζεται ένα «σκαλοπάτι» στους 450°C και ύστερα από αυτό συνεχίζουν να αυξάνονται με την ίδια κλίση που είχε και πριν. Συγκεκριμένα, για $F_{\text{tot}}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ η εκλεκτικότητα του H₂ έχει τιμή 0,36% στους 300°C, αυξάνεται ομαλά μέχρι τους 400°C όπου φτάνει το 3% και μετά εμφανίζεται το «σκαλοπάτι» όπου παίρνει την τιμή 7,89%. Στη συνέχεια, στους 500°C, πέφτει στο 6,6% και συνεχίζει την αύξησή της παρουσιάζοντας την ίδια κλίση που είχε στην αρχή φτάνοντας τελικά στους 700°C το 22,94%. Για $F_{\text{tot}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ η εκλεκτικότητα του H₂ έχει τιμή 0,68% στους 300°C, αυξάνεται ομαλά μέχρι τους 400°C όπου φτάνει το 4,53% και μετά εμφανίζεται και εδώ το «σκαλοπάτι» όπου παίρνει την τιμή 10,55%. Ύστερα, στους 500°C, πέφτει στο 9,67%, τιμή η οποία μένει σχεδόν ίδια και στους 550°C και συνεχίζει την αύξησή της παρουσιάζοντας την ίδια κλίση που είχε στην αρχή φτάνοντας τελικά στους 700°C το 22,02%. Για $F_{\text{tot}}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ εμφανίζεται λίγο διαφορετική συμπεριφορά, με την εκλεκτικότητα του H₂ να ξεκινά από το 4,26% στους 300°C και στη συνέχεια το «σκαλοπάτι» που υπήρχε και στις άλλες ροές εδώ να εμφανίζεται πιο νωρίς, από τους 400°C, και να συνεχίζει μέχρι τους 450°C με τιμές 7,1% και 7,8% αντίστοιχα. Ύστερα, στους 500 °C πέφτει στο 6,6% και μετά η καμπύλη αποκτά την ίδια κλίση με αυτές των άλλων ροών και

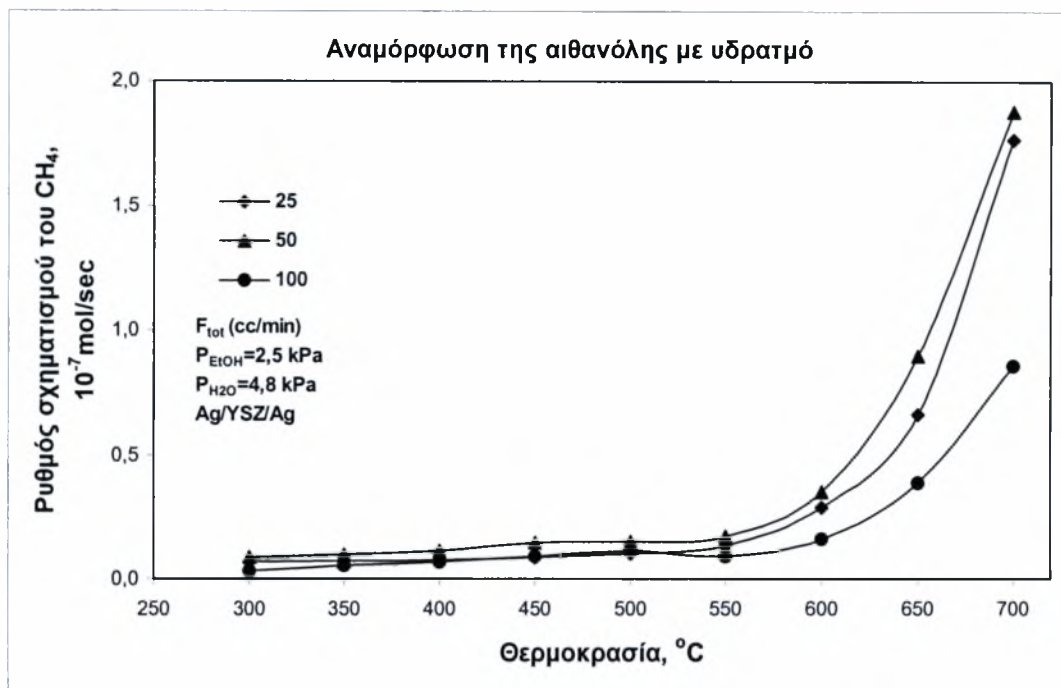
αυξάνεται ομαλά μέχρι τους 700°C, όπου παίρνει την τιμή 18,55%. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι τιμές της εκλεκτικότητας του H₂ ενώ στους 300°C είναι πιο μικρές όσο πιο μικρή είναι η συνολική στους 700°C καταλήγουν στο αντίθετο, δηλαδή όσο πιο μικρή είναι η ροή τόσο πιο μεγάλη είναι η εκλεκτικότητα του H₂.



Σχήμα 5. 18 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό καταστροφής της αιθανόλης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις P_{EtOH}=2,5 kPa και P_{H2O}=4,8 kPa.

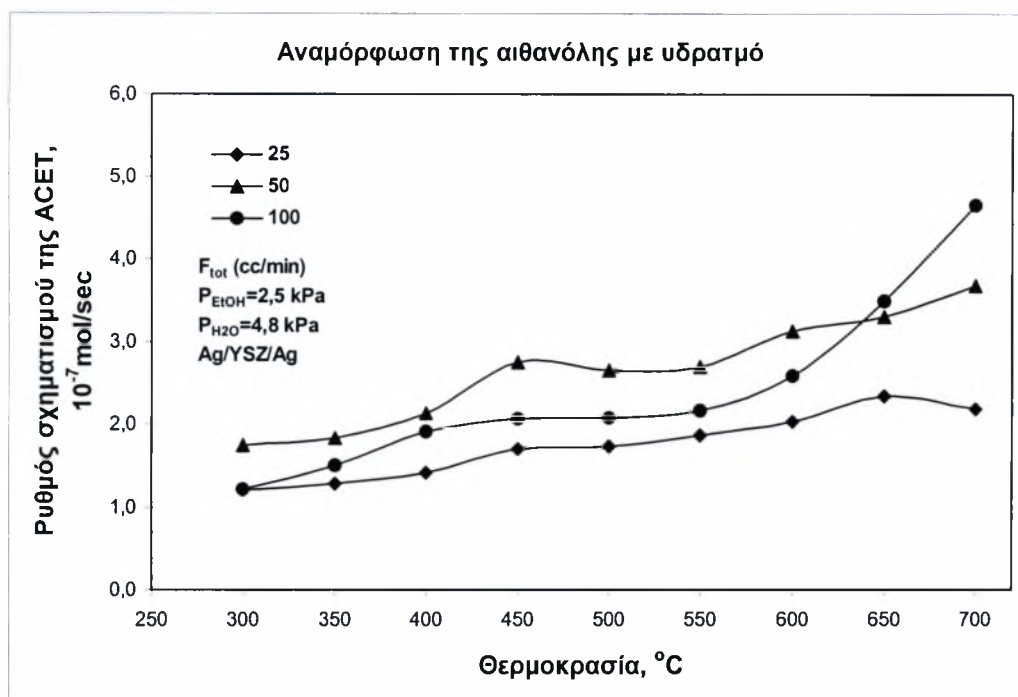
Στο σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό καταστροφής της αιθανόλης για τις ροές που μελετήθηκαν. Διακρίνεται ότι οι καμπύλες και των τριών ροών παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με μικρές διαφορές. Συγκεκριμένα, για F_{tot}=25 cm³/min ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης στους 300°C έχει τιμή 0,76 mol/sec, αυξάνεται ομαλά μέχρι τους 600°C όπου παίρνει την τιμή 1,68 mol/sec και τελικά η αυξάνεται πιο απότομα μέχρι τους 700°C όπου φτάνει τα 3,7 mol/sec. Όσον αφορά το ρυθμό καταστροφής της αιθανόλης για F_{tot}=50 cm³/min, στους 300°C έχει τιμή 1 mol/sec, αυξάνεται ομαλά μέχρι τους 600°C όπου παίρνει την τιμή 2,2 mol/sec και τελικά παρουσιάζεται ένα σκαλοπάτι στην καμπύλη του στους 650°C και τους 700°C όπου παίρνει τιμές 4,7 mol/sec και 5,07 mol/sec αντίστοιχα. Για F_{tot}=100 cm³/min ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης στους 300°C έχει τιμή 0,42 mol/sec, στους 350°C φτάνει τα 2,05 mol/sec, μετά αυξάνεται ομαλά μέχρι τους 550°C όπου παίρνει την τιμή 2,14 mol/sec και τελικά η αυξάνεται πιο απότομα μέχρι τους 700°C όπου φτάνει τα 7,24 mol/sec.

Χαρακτηριστικό είναι ότι σε μεγαλύτερες ροές οι ρυθμοί καταστροφής της αιθανόλης είναι μεγαλύτεροι.



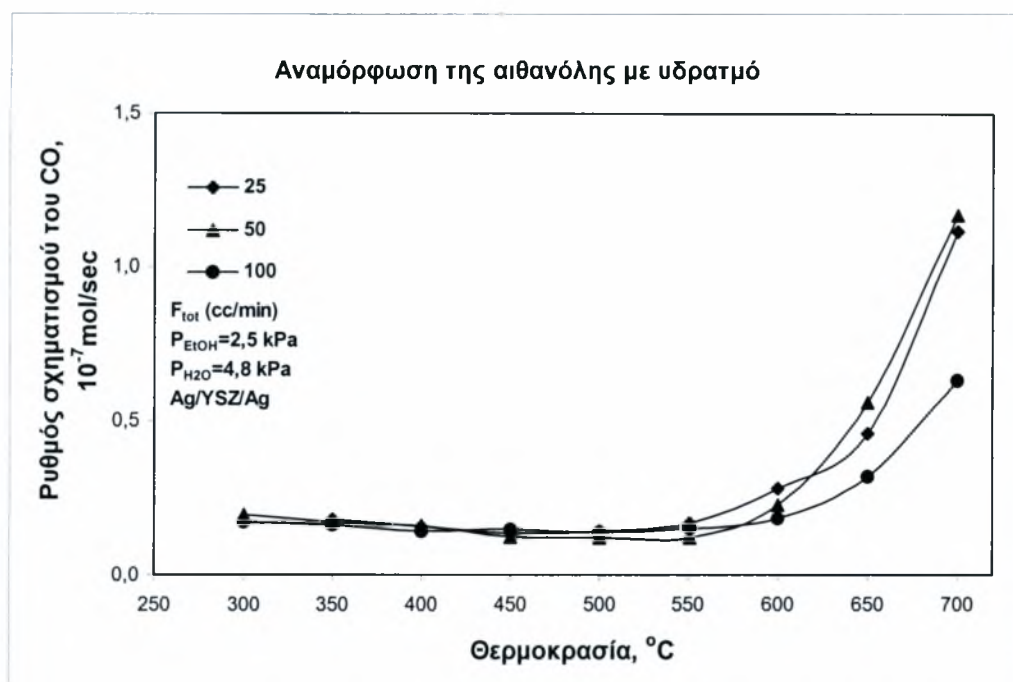
Σχήμα 5. 19 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CH₄ για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις P_{EtOH}=2,5 kPa και P_{H2O}=4,8 kPa.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CH₄ για διάφορες ροές. Εύκολα παρατηρείται ότι και οι τρεις καμπύλες συμπεριφέρονται το ίδιο με αυτές των 25 και 50 cc/min να συμβαδίζουν μέχρι το τέλος. Συγκεκριμένα, για F_{tot}=25 cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στους 300°C έχει τιμή 0,05 mol/sec, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 550°C που παίρνει την τιμή 0,14 mol/sec για να αυξηθεί τελικά ακόμα πιο γρήγορα και στους 700°C να φτάσει τα 1,76 mol/sec. Με ανάλογο τρόπο, για F_{tot}=50 cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στους 300 °C έχει τιμή 0,09 mol/sec, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 550°C που παίρνει την τιμή 0,17 mol/sec και αυξάνεται πιο γρήγορα μέχρι τους 700°C που φτάνει τα 1,88 mol/sec. Τέλος, για F_{tot}=100 cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στους 300 °C έχει τιμή 0,03 mol/sec, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 550°C που παίρνει την τιμή 0,9 mol/sec για να αυξηθεί τελικά ακόμα πιο γρήγορα, αλλά πιο αργά σε σχέση με τις άλλες δύο ροές και στους 700°C να φτάσει τα 0,86 mol/sec.



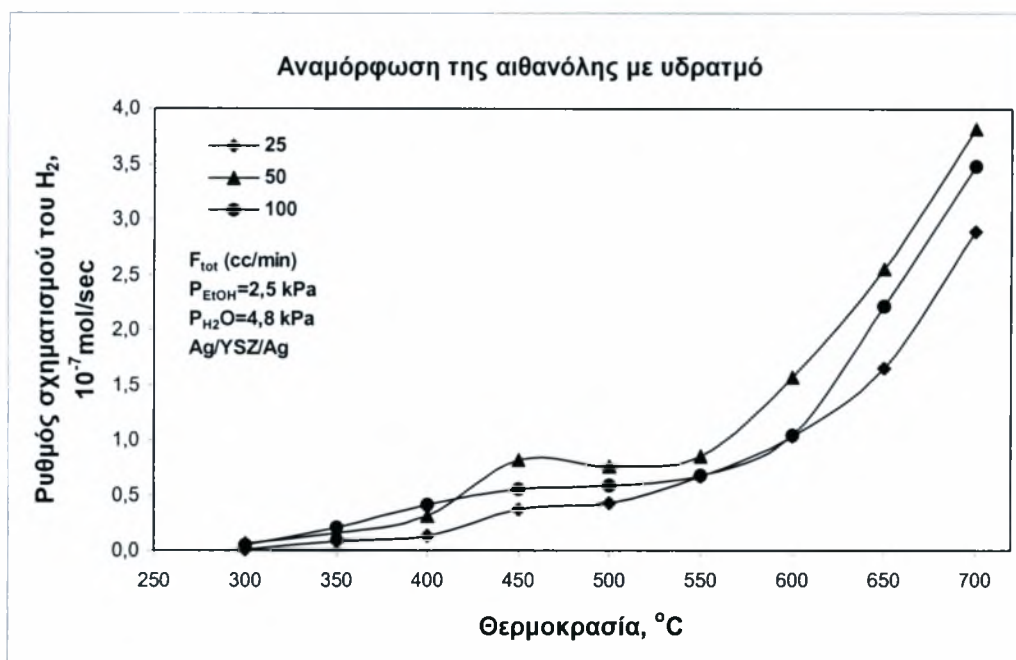
Σχήμα 5. 20 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού της ACET για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5$ kPa και $P_{H_2O}=4,8$ kPa.

Στο διάγραμμα που προηγείται παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεΐδης για τις ροές που μελετήθηκαν. Γενικά παρατηρείται μία τάση αύξησης με την άνοδο της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, για $F_{tot}=25$ cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεΐδης στους 300°C έχει τιμή 1,2 mol/sec, αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 650°C όπου φτάνει τα 2,34 mol/sec και στους 700°C σημειώνει μία μικρή πτώση πέφτοντας στα 2,18 mol/sec. Για $F_{tot}=50$ cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεΐδης στους 300°C έχει τιμή 1,74 mol/sec και αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 700 °C όπου φτάνει τα 3,68 mol/sec παρουσιάζοντας μόνο μία μικρή ανωμαλία στους 450°C. Η καμπύλη για $F_{tot}=100$ cm³/min διαφέρει παρουσιάζοντας τρεις κλίσεις. Στους 300°C ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεΐδης έχει τιμή 1,22 mol/sec που στη συνέχεια αυξάνεται, από τους 450°C έως τους 550°C μένει σχεδόν σταθερός στα 2 mol/sec και μετά έως τους 700°C αυξάνεται και πάλι, αλλά πιο γρήγορα, φτάνοντας τα 4,65 mol/sec.



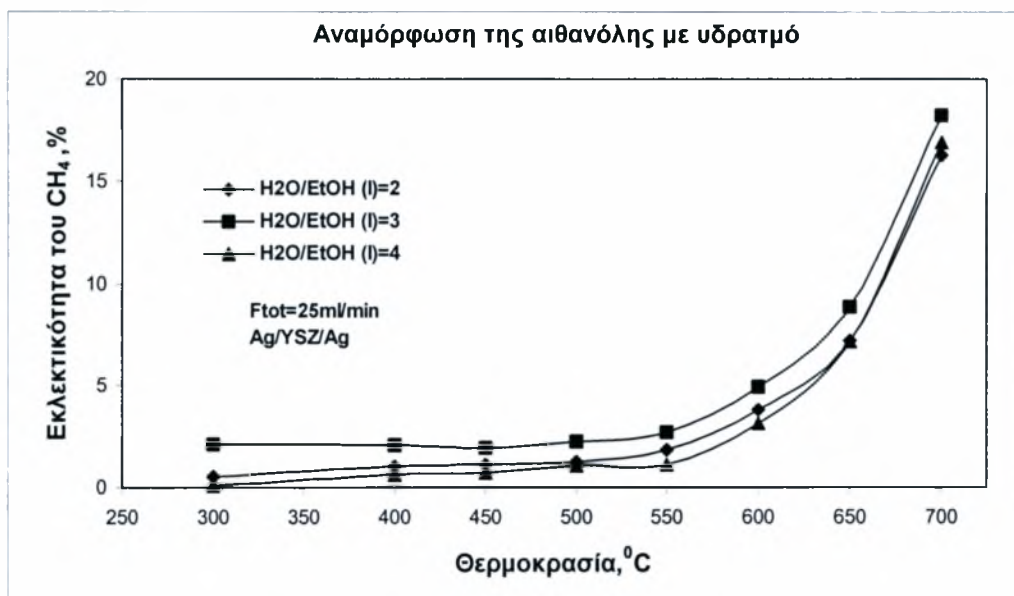
Σχήμα 5. 21 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CO για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=2,5$ kPa και $P_{H_2O}=4,8$ kPa.

Στο σχήμα 5.21 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CO. Είναι φανερό ότι η μορφή του αλλά και η διακύμανση των τιμών είναι ίδιες με αυτές του αντίστοιχου διαγράμματος που αφορά το CH₄. Αυτό είναι απολύτως φυσιολογικό αν αναλογιστεί κανείς ότι αυτά είναι τα κύρια προϊόντα της διάσπασης της ακεταλδεϋδης. Έτσι, για $F_{tot}=25$ cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού του CO στους 300 °C έχει τιμή 0,18 mol/sec, υπάρχει μία μικρή μείωση μέχρι τους 550°C που παίρνει την τιμή 0,17 mol/sec για να αυξηθεί τελικά και στους 700°C να φτάσει τα 1,11 mol/sec. Ανάλογα, για $F_{tot}=50$ cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού του CO έχει τιμή 0,19 mol/sec στους 300°C, μειώνεται λίγο μέχρι τους 550°C που παίρνει την τιμή 0,12 mol/sec και αυξάνεται μέχρι τους 700°C που φτάνει τα 1,17 mol/sec. Τέλος, για $F_{tot}=100$ cm³/min ο ρυθμός σχηματισμού του CO στους 300°C έχει τιμή 0,17 mol/sec, μειώνεται μέχρι τους 550°C που παίρνει την τιμή 0,15 mol/sec και τελικά αυξάνεται και στους 700°C φτάνει την τιμή 0,63 mol/sec.



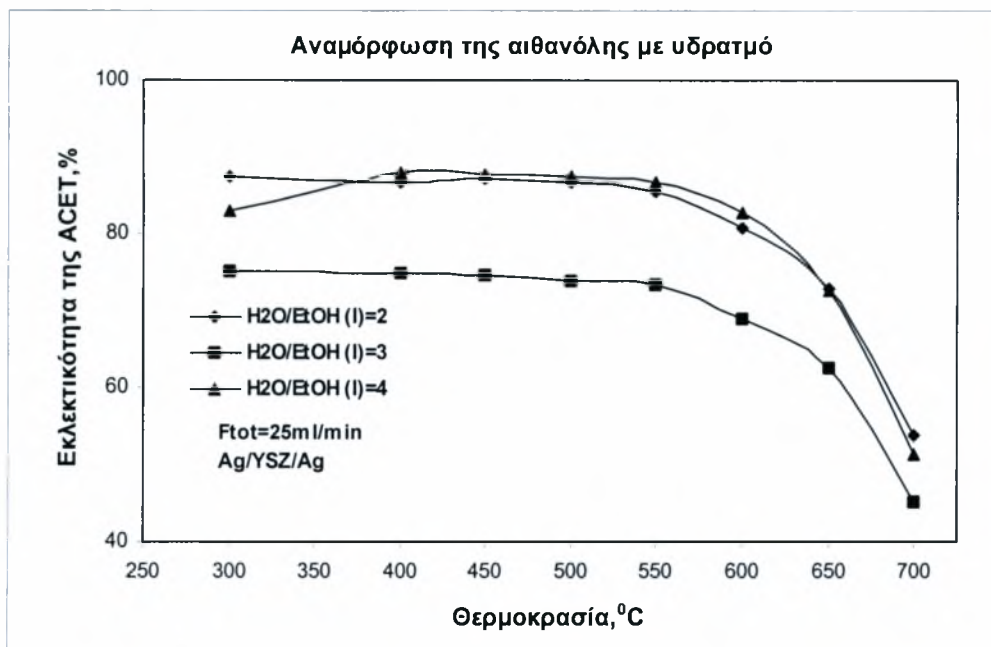
Σχήμα 5. 22 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του H_2 για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2,5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4,8 \text{ kPa}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του H_2 για διάφορες ροές. Παρατηρείται και στις τρεις ροές παρόμοια συμπεριφορά με αύξηση με την άνοδο της θερμοκρασίας που γίνεται πιο έντονη μετά τους 500°C καθώς και μία μικρή ανωμαλία στους 450°C που είναι πιο έντονη για τη ροή των 50 cc/min . Συγκεκριμένα, για $F_{\text{tot}}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 στους 300°C έχει τιμή $0,01 \text{ mol/sec}$, στους 550°C φτάνει τα $0,67 \text{ mol/sec}$ και μετά, έως τους 700°C , αυξάνεται πιο γρήγορα φτάνοντας τελικά τα $2,89 \text{ mol/sec}$. Για $F_{\text{tot}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 στους 300°C είναι $0,03 \text{ mol/sec}$ και αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 400°C που φτάνει τα $0,31 \text{ mol/sec}$. Από τους 450°C έως τους 550°C μένει σχεδόν σταθερός στα περίπου $0,8 \text{ mol/sec}$ και στη συνέχεια, έως τους 700°C , αυξάνεται πιο γρήγορα φτάνοντας τελικά τα $3,8 \text{ mol/sec}$. Τέλος, για $F_{\text{tot}}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 στους 300°C έχει τιμή $0,05 \text{ mol/sec}$, στους 550°C φτάνει τα $0,68 \text{ mol/sec}$ και μετά, έως τους 700°C , αυξάνεται πιο γρήγορα και τελικά φτάνει τα $3,48 \text{ mol/sec}$.



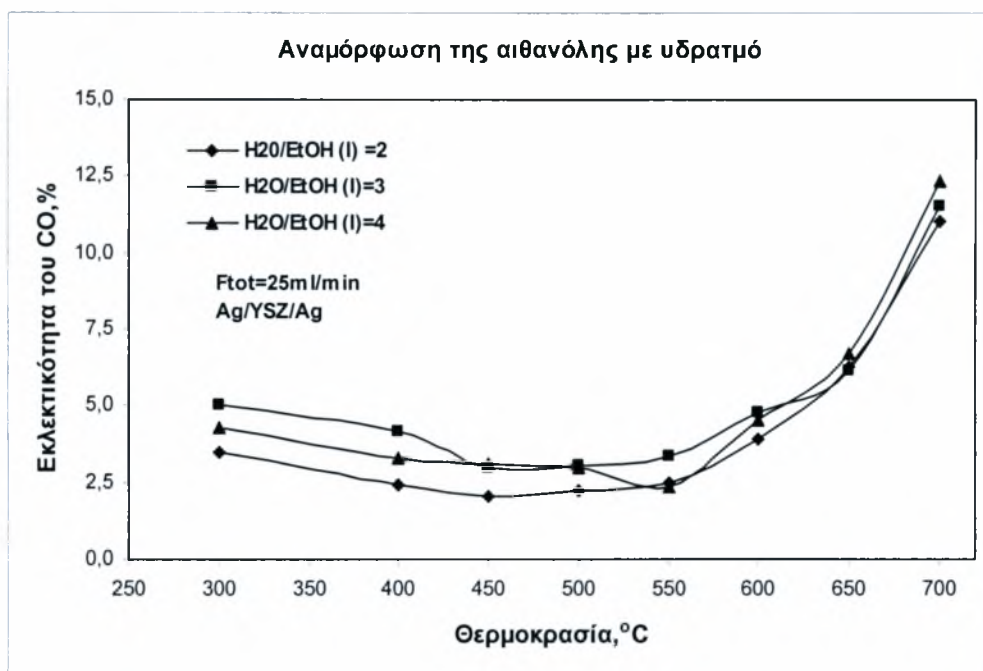
Σχήμα 5. 23 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή F_{tot}=25 cm³/min.

Στο σχήμα 5.23 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για διάφορους λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση. Όπως φαίνεται όλες οι καμπύλες έχουν την ίδια συμπεριφορά όπως και στην περίπτωση του CO παραμένουν σχεδόν σταθερές μέχρι τους 550°C και μετά αυξάνονται. Συγκεκριμένα, για λόγο H₂O/EtOH (l)=2, η εκλεκτικότητα του CH₄ στους 300°C έχει τιμή 0,53%, αυξάνεται λίγο μέχρι τους 550°C, όπου φτάνει το 1,84% και τελικά σημειώνει ακόμα μεγαλύτερη αύξηση μέχρι τους 700°C όπου γίνεται 16,23%. Με ανάλογο τρόπο, για λόγο H₂O/EtOH (l)=3, η εκλεκτικότητα του CH₄ στους 300°C είναι 2,12%, αυξάνεται λίγο μέχρι τους 550°C, όπου γίνεται 2,67% και τελικά αυξάνεται πιο απότομα μέχρι τους 700°C όπου γίνεται 18,22%. Τέλος, για λόγο H₂O/EtOH (l)=4, η εκλεκτικότητα του CH₄ στους 300 °C είναι στο 0,07%, στους 550°C φτάνει το 1,1% και τελικά αυξάνεται και στους 700°C γίνεται 16,88%.



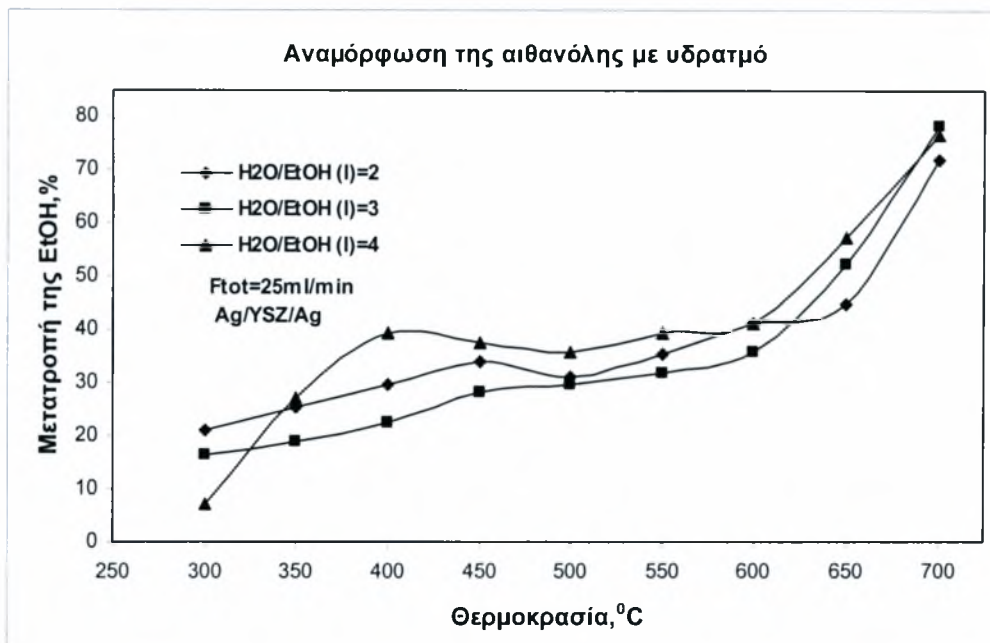
Σχήμα 5. 24 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ACET για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{tot}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι όλες οι καμπύλες έχουν την ίδια συμπεριφορά, αν και αυτή του λόγου H₂O/EtOH (l)=3 ξεχωρίζει από τις άλλες. Έτσι, για λόγο υγρής φάσης H₂O/EtOH (l)=2 η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης στους 300°C είναι 87,29%, μέχρι τους 550°C φτάνει το 85,31% και μέχρι τους 700°C μειώνεται με πιο γρήγορο ρυθμό και παίρνει την τιμή 53,71%. Η μείωσή της, τόσο σε αυτό το λόγο όσο και στους άλλους μετά τους 550°C, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, οφείλεται στη διάσπαση της ακεταλδεΐδης σε αυτές της θερμοκρασίες. Για λόγο υγρής φάσης H₂O/EtOH (l)=3 η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης στους 300°C είναι 74,96%, μέχρι τους 550°C πέφτει στο 73,39% και μέχρι τους 700°C μειώνεται με πιο γρήγορο ρυθμό και παίρνει την τιμή 45,12%. Ανάλογα, , για λόγο υγρής φάσης H₂O/EtOH (l)=4 η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης στους 350°C είναι 87,87%, μέχρι τους 550°C φτάνει το 86,7% και μέχρι τους 700°C μειώνεται με γρήγορο ρυθμό και παίρνει την τιμή 51,35%.



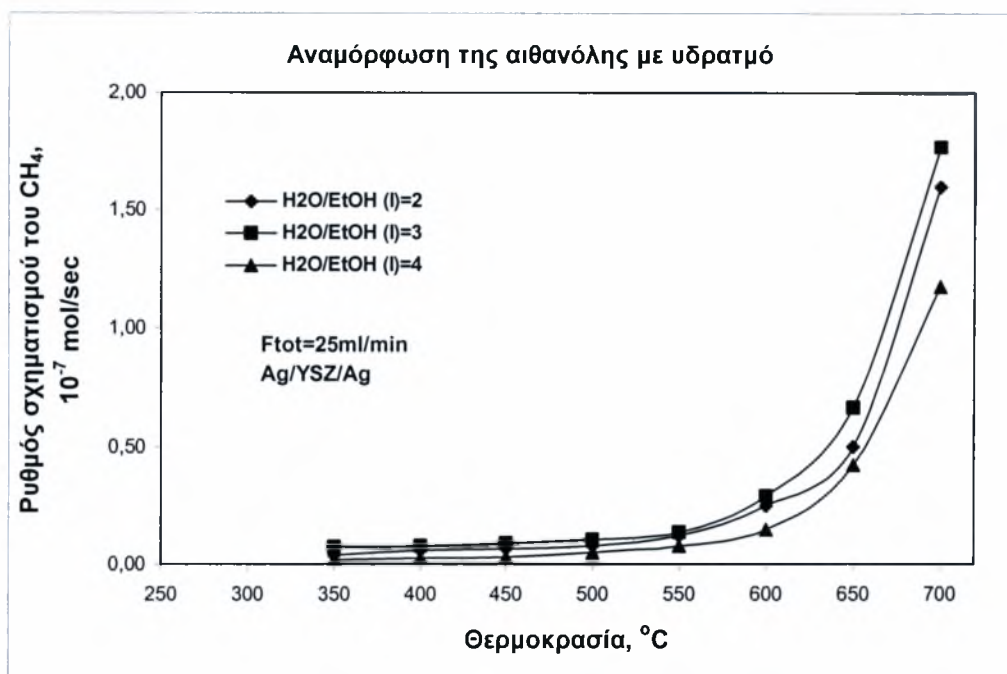
Σχήμα 5. 25 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή F_{tot}=25 cm³/min.

Στο διάγραμμα που προηγείται παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορους λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση. Όπως φαίνεται, η συμπεριφορά της εκλεκτικότητας είναι παρόμοια και για τους τρεις λόγους, δηλαδή από τους 300°C μέχρι και τους 500°C μειώνεται ενώ από αυτή τη θερμοκρασία και μέχρι τους 700°C αυξάνεται εξαιτίας της διάσπασης της ακεταλδεΐδης, από την οποία παράγεται CO και CH₄. Έτσι, για H₂O/EtOH (l) = 2 η τιμή της στους 300°C είναι 3,48%, στη συνέχεια μειώνεται μέχρι τους 500°C φτάνοντας στο 2,22% και ύστερα αρχίζει να αυξάνεται μέχρι τους 700°C, όπου γίνεται 11,6%. Για H₂O/EtOH (l) = 3 η τιμή της εκλεκτικότητας του CO στους 300°C είναι 5,01%, στη συνέχεια μειώνεται μέχρι τους 500°C φτάνοντας στο 3% και ύστερα αρχίζει να αυξάνεται μέχρι τους 700°C, όπου γίνεται 11,51%. Τέλος για H₂O/EtOH (l) = 4 η τιμή της εκλεκτικότητας του CO στους 300°C είναι 4,25%, στη συνέχεια μειώνεται μέχρι τους 550°C φτάνοντας στο 2,33% και ύστερα αρχίζει να αυξάνεται μέχρι τους 700°C, όπου γίνεται 11,51%.



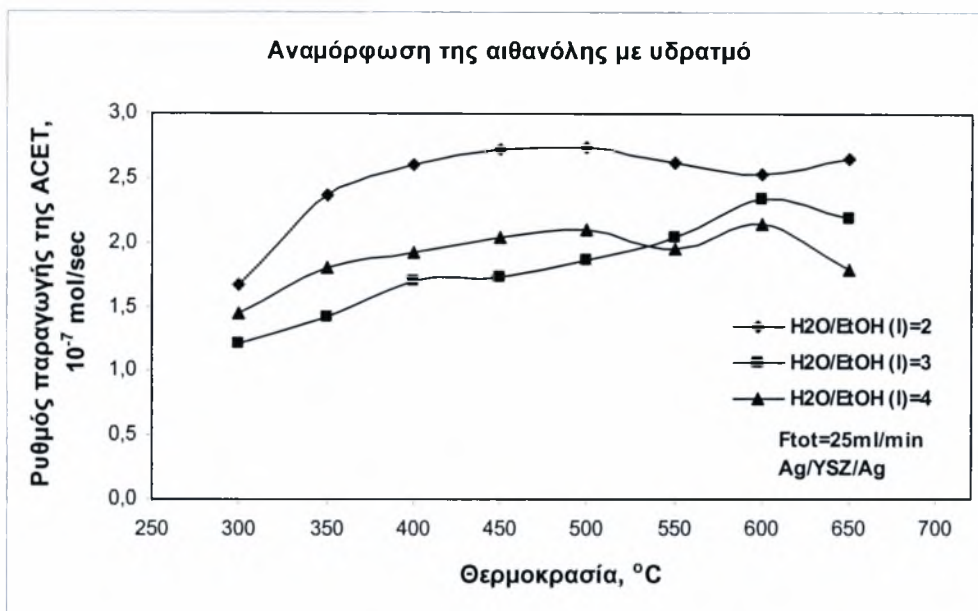
Σχήμα 5. 26 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της EtOH για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή F_{tot}=25 cm³/min.

Στο σχήμα 5.26 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της EtOH για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση. Γενικά η συμπεριφορά των καμπυλών είναι παρόμοια, καθώς αυξάνονται σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών αλλά πιο έντονα πάνω από τους 600°C. Έτσι, για λόγο υγρής φάσης H₂O/EtOH (l)=2 η μετατροπή της EtOH στους 300°C έχει τιμή 20,99%, στους 600°C γίνεται 40,95% και από εκεί μέχρι τους 700°C αυξάνεται πιο γρήγορα και φτάνει το 71,92%. Αντίστοιχα, για λόγο υγρής φάσης H₂O/EtOH (l)=3 η μετατροπή της EtOH στους 300°C έχει τιμή 16,46%, στους 600°C φτάνει το 35,56% και μέχρι τους 700°C αυξάνεται πιο γρήγορα και γίνεται 78,16%. Η συμπεριφορά της μετατροπής της EtOH για λόγο υγρής φάσης H₂O/EtOH (l)=4 είναι διαφορετική μέχρι τους 450°C, που έχει τιμή 37,33%, αλλά από εκεί και μετά έχει την ίδια εξέλιξη με αυτές των άλλων λόγων και έτσι στους φτάνει στους 650°C το 44,73% και στους 700°C το 71,92%.



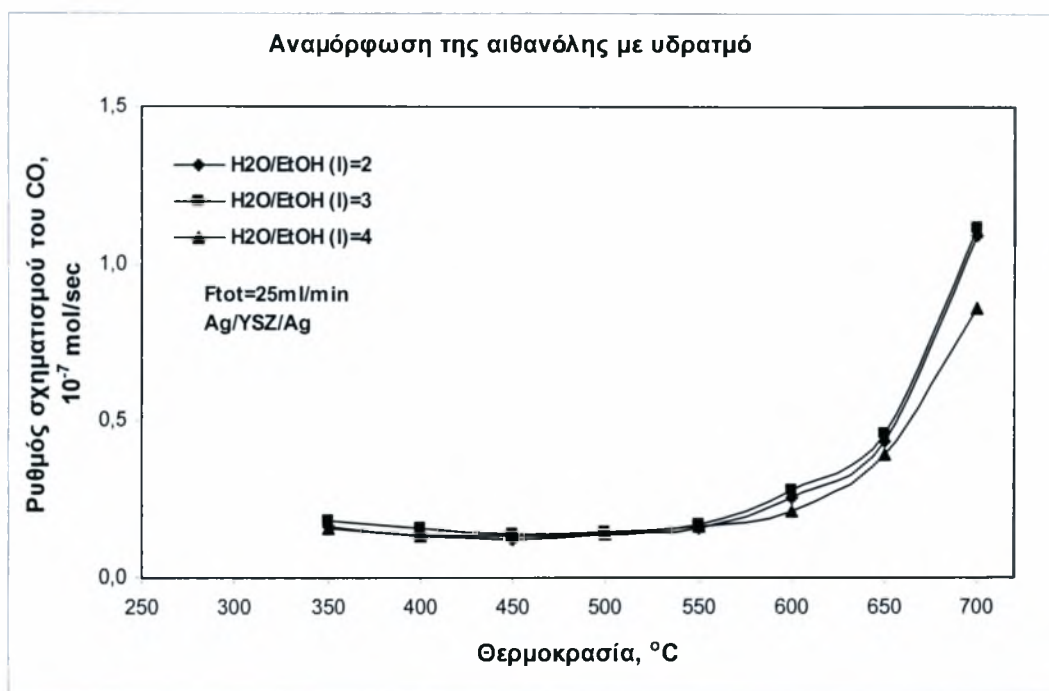
Σχήμα 5. 27 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CH₄ για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή Ftot=25 cm³/min.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CH₄ για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση. Εύκολα διακρίνεται ότι και για τους τρεις λόγους οι καμπύλες των ρυθμών έχουν όμοια συμπεριφορά, δηλαδή αυξάνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας και ιδιαίτερα πάνω από τους 550°C. Συγκεκριμένα, για H₂O/EtOH (l)=2 ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στους 350°C έχει τιμή 0,04 mol/sec, στους 550°C γίνεται 0,12 mol/sec και τελικά αυξάνεται πιο γρήγορα και στους 700 °C φτάνει τα 1,6 mol/sec. Με ανάλογο τρόπο, για H₂O/EtOH (l)=3 ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στους 350°C έχει τιμή 0,072 mol/sec, στους 550°C φτάνει τα 0,136 mol/sec και τελικά στους 700°C παίρνει τιμή 1,76 mol/sec. Ομοίως, για H₂O/EtOH (l)=4 ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στους 350°C έχει τιμή 0,018 mol/sec, στους 550°C γίνεται 0,76 mol/sec και στους 700°C παίρνει τιμή 1,17 mol/sec.



Σχήμα 5. 28 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού της ACET για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση και για συνολική ροή F_{tot}=25 cm³/min.

Στο διάγραμμα που προηγείται παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεϋδης για διαφορετικούς λόγους H₂O/EtOH σε υγρή φάση. Παρατηρείται ότι για H₂O/EtOH (l)=2 ο ρυθμός σχηματισμού της ACET στους 300°C είναι 1,68 mol/sec, στους 350°C γίνεται 3,36 mol/sec και στη συνέχεια συνεχίζει να αυξάνεται πιο αργά. Έτσι στους 500°C είναι 2,74mol/sec ενώ στη συνέχεια αρχίζει να μειώνεται για να φτάσει στους 600°C τα 2,52 mol/sec. Τελικά στους 650°C σημειώνει και πάλι μία μικρή αύξηση και παίρνει την τιμή 2,64 mol/sec. Για H₂O/EtOH (l)=3 ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεϋδης στους 300°C είναι 1,2 mol/sec, αυξάνεται σχετικά ομαλά μέχρι τους 600°C, όπου φτάνει τα 2,34 mol/sec και τέλος στους 650°C σημειώνει μείωση και γίνεται 2,18 mol/sec. Τέλος, για H₂O/EtOH (l)=3 ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεϋδης στους 300°C είναι 1,45 mol/sec και στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι τους 500°C, όπου φτάνει τα 2,1 mol/sec. Στους 550 °C όμως πέφτει στα 1,95 mol/sec, μετά αυξάνεται στα 2,14 mol/sec στους 600°C και τελικά ξαναμειώνεται στα 1,78 mol/sec στους 650°C.



Σχήμα 5. 29 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CO για διαφορετικούς λόγους $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ σε υγρή φάση και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{ cm}^3/\text{min}$.

Στο σχήμα 6.29 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό σχηματισμού του CO για διαφορετικούς λόγους $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ σε υγρή φάση. Είναι και πάλι φανερή η ομοιότητα του διαγράμματος του CO με το διάγραμμα του CH_4 αλλά και το γεγονός ότι μέχρι τους 550°C οι καμπύλες συμπίπτουν. Έτσι, για $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} (l)=2$ ο ρυθμός σχηματισμού του CO στους 350°C έχει τιμή $0,16\text{ mol/sec}$, στους 550°C είναι και πάλι $0,16\text{ mol/sec}$ και τελικά αυξάνεται και στους 700°C φτάνει τα $1,09\text{ mol/sec}$. Με ανάλογο τρόπο, για $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} (l)=3$ ο ρυθμός σχηματισμού του CO στους 350°C έχει τιμή $0,18\text{ mol/sec}$, στους 550°C φτάνει τα $0,17\text{ mol/sec}$ και τελικά στους 700°C παίρνει τιμή $1,12\text{ mol/sec}$. Ομοίως, για $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} (l)=4$ ο ρυθμός σχηματισμού του CH_4 στους 350°C έχει τιμή $0,16\text{ mol/sec}$, στους 550°C είναι επίσης $0,16\text{ mol/sec}$ και στους 700°C παίρνει τιμή $0,86\text{ mol/sec}$.

5.7 Πίνακες Δεδομένων

Πίνακας 5. 1

Αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό

 $F_{tot}=25 \text{ ml/min}$ $(H_2O/EtOH)=3/1$

Ag/YSZ/Ag

| Temp °C | BP/R | Όργανο Μέτρησης | EtOH | H ₂ | CO ₂ | CO | CH ₄ | ACET | H ₂ O |
|---------|------|--------------------|-------|----------------|-----------------|-------|-----------------|-------|------------------|
| | BP | MS | 2,491 | 2230 | 509 | 6528 | 651 | 0 | 4,762 |
| | BP | GC | 2,749 | | 0,001 | | | | 4,459 |
| 300 | R | MS | 2,081 | 2294 | 1875 | 7394 | 1018 | 0 | 5,314 |
| 300 | R | GC | 2,263 | | 0,004 | | | 0,648 | 4,882 |
| | BP | MS | 2,674 | 2222 | 349 | 6281 | 638 | | 4,873 |
| | BP | GC | 2,981 | | | | | | 4,492 |
| 350 | R | MS | 2,168 | 2672 | 1936 | 7260 | 1028 | | 5,467 |
| 350 | R | GC | 2,554 | | 0,003 | | | 0,689 | 5,303 |
| | BP | MS | 2,596 | 2416 | 337 | 6177 | 621 | | 4,789 |
| | BP | GC | 3,166 | | 0,001 | | | | 4,702 |
| 400 | R | MS | 2,011 | 3118 | 2164 | 7022 | 1042 | | 5,379 |
| 400 | R | GC | 2,479 | | 0,003 | | | 0,762 | 5,097 |
| | BP | MS | 2,606 | 2492 | 347 | 6086 | 638 | | 4,904 |
| | BP | GC | 3,216 | | 0,001 | | | | 4,901 |
| 450 | R | MS | 1,872 | 4475 | 2925 | 6820 | 1113 | | 5,351 |
| 450 | R | GC | 2,399 | | 0,01 | | | 0,915 | 5,446 |
| | BP | MS | 2,592 | 2523 | 342 | 5991 | 618 | | 4,766 |
| | BP | GC | 3,221 | | 0,001 | | | | 4,618 |
| 500 | R | MS | 1,827 | 4832 | 3147 | 6762 | 1178 | | 5,383 |
| 500 | R | GC | 2,382 | | 0,019 | | | 0,931 | 5,404 |
| | BP | MS | 2,533 | 2529 | 345 | 5925 | 621 | | 4,794 |
| | BP | GC | 3,267 | | | | | | 4,959 |
| 550 | R | MS | 1,732 | 6128 | 3270 | 6835 | 1352 | | 5,294 |
| 550 | R | GC | 2,271 | | 0,019 | | | 1,003 | 5,37 |
| | BP | MS | 2,542 | 2542 | 346 | 5883 | 624 | | 4,809 |
| | BP | GC | 3,315 | | 0,001 | | | | 4,95 |
| 600 | R | MS | 1,638 | 8107 | 3592 | 7393 | 2187 | | 5,438 |
| 600 | R | GC | 2,15 | | 0,028 | | | 1,094 | 5,79 |
| | BP | MS | 2,528 | 2543 | 342 | 5869 | 608 | | 4,715 |
| | BP | GC | 3,271 | | 0,001 | | | | 4,886 |
| 650 | R | MS | 1,21 | 1,142 | 4041 | 8335 | 4180 | | 5,236 |
| 650 | R | GC | 1,571 | | 0,33 | | | 1,258 | 5,472 |
| | BP | MS | 2,549 | 2580 | 354 | 5823 | 629 | | 4,786 |
| | BP | GC | 3,287 | | 0,001 | | | | 5,047 |
| 700 | R | MS | 5567 | 1,815 | 4069 | 1,182 | 1,012 | | 5,597 |
| 700 | R | GC | 0,827 | | 0,062 | | | 1,175 | 5,646 |

Πίνακας 5. 2

Αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό

 $F_{tot}=50\text{ml/min}$ $(\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH})=3/1$

Ag/YSZ/Ag

| Temp °C | BP/R | Όργανο Μέτρησης | EtOH | H ₂ | CO ₂ | CO | CH ₄ | ACET | H ₂ O |
|---------|------|--------------------|-------|----------------|-----------------|-------|-----------------|-------|------------------|
| | BP | MS | 2,466 | 2396 | 443 | 4591 | 680 | 0 | 4,67 |
| | BP | GC | 2,871 | | 0,001 | | | | 4,73 |
| 300 | R | MS | 2,196 | 2577 | 1402 | 5114 | 921 | | 4,937 |
| 300 | R | GC | 2,413 | | 0,001 | | | 0,469 | 4,683 |
| | BP | MS | 2,594 | 2433 | 329 | 4710 | 617 | | 4,5 |
| | BP | GC | 2,967 | | 0,001 | | | | 4,495 |
| 350 | R | MS | 2,16 | 2850 | 1441 | 5174 | 882 | | 4,791 |
| 350 | R | GC | 2,457 | | 0,003 | | | 0,494 | 4,563 |
| | BP | MS | 2,583 | 2551 | 320 | 4740 | 627 | | 4,592 |
| | BP | GC | 2,9 | | | | | | 4,261 |
| 400 | R | MS | 2,103 | 3390 | 1649 | 5170 | 935 | | 5,004 |
| 400 | R | GC | 2,47 | | 0,002 | | | 0,573 | 4,745 |
| | BP | MS | 2,531 | 2611 | 324 | 4740 | 634 | | 4,689 |
| | BP | GC | 3,052 | | | | | 0,001 | 4,492 |
| 450 | R | MS | 1,976 | 4807 | 2151 | 5078 | 1029 | | 5,106 |
| 450 | R | GC | 2,362 | | | 0,005 | | 0,741 | 4,831 |
| | BP | MS | 2,481 | 2637 | 330 | 4747 | 635 | | 4,715 |
| | BP | GC | 3,13 | | | | | 0,002 | 4,694 |
| 500 | R | MS | 1,928 | 4688 | 2197 | 5073 | 1041 | | 5,156 |
| 500 | R | GC | 2,383 | | | 0,008 | | 0,712 | 4,907 |
| | BP | MS | 2,393 | 2630 | 326 | 4665 | 640 | | 4,763 |
| | BP | GC | 2,984 | | | | | 0,001 | 4,638 |
| 550 | R | MS | 1,831 | 4920 | 2496 | 4994 | 1110 | | 5,237 |
| 550 | R | GC | 2,233 | | 0,009 | | | 0,724 | 4,873 |
| | BP | MS | 2,385 | 2639 | 333 | 4646 | 645 | | 4,811 |
| | BP | GC | 3,214 | | | | | | 5,021 |
| 600 | R | MS | 1,775 | 6871 | 2715 | 5261 | 1593 | | 5,451 |
| 600 | R | GC | 2,314 | | 0,013 | | | 0,84 | 5,617 |
| | BP | MS | 2,474 | 2669 | 338 | 4672 | 693 | | 5,14 |
| | BP | GC | 3,225 | | | | | | 5,313 |
| 650 | R | MS | 1,544 | 9546 | 3052 | 6175 | 3107 | | 5,808 |
| 650 | R | GC | 1,976 | | 0,018 | | | 0,888 | 5,805 |
| | BP | MS | 2,563 | 2685 | 341 | 4694 | 730 | | 5,424 |
| | BP | GC | 3,188 | | 0,001 | | | | 5,133 |
| 700 | R | MS | 1,199 | 1,295 | 3267 | 7838 | 5785 | | 5,994 |
| 700 | R | GC | 1,524 | | 0,026 | | | 0,99 | 6,105 |

Πίνακας 5. 3

Αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό

 $F_{tot}=100 \text{ ml/min}$ $(\text{H}_2\text{O/EtOH})=3/1$

Ag/YSZ/Ag

| Temp °C | BP/R | Όργανο Μέτρησης | EtOH | H ₂ | CO ₂ | CO | CH ₄ | ACET | H ₂ O |
|---------|------|--------------------|-------|----------------|-----------------|------|-----------------|-------|------------------|
| | BP | MS | 2,358 | 2248 | 36 | 2228 | 650 | 2178 | 5,398 |
| | BP | MS | 2,716 | | | | | | 5,009 |
| 300 | R | MS | 2,302 | 2317 | 64 | 2459 | 696 | 2570 | 5,392 |
| 300 | R | GC | 2,636 | | | | | 0,164 | 4,665 |
| | BP | MS | 2,478 | 2315 | 26 | 2238 | 605 | 2204 | 5,249 |
| | BP | GC | 2,747 | | | | | 0,002 | 4,536 |
| 350 | R | MS | 2,317 | 2589 | 66 | 2459 | 681 | 2677 | 5,439 |
| 350 | R | GC | 2,502 | | 0,001 | | | 0,202 | 4,783 |
| | BP | MS | 2,475 | 2399 | 23 | 2232 | 593 | 2222 | 5,312 |
| | BP | GC | 2,724 | | | | | | 5,052 |
| 400 | R | MS | 2,242 | 2955 | 75 | 2424 | 686 | 2852 | 5,395 |
| 400 | R | GC | 2,403 | | 0,001 | | | 0,257 | 4,817 |
| | BP | MS | 2,423 | 2423 | 22 | 2185 | 596 | 2270 | 5,369 |
| | BP | GC | 2,659 | | | | | | 4,871 |
| 450 | R | MS | 2,181 | 3173 | 79 | 2385 | 718 | 2978 | 5,594 |
| 450 | R | GC | 2,378 | | | | | 0,278 | 5,226 |
| | BP | MS | 2,306 | 2401 | 20 | 2127 | 576 | 2202 | 5,2 |
| | BP | GC | 2,512 | | | | | | 4,799 |
| 500 | R | MS | 2,057 | 3190 | 78 | 2314 | 731 | 2960 | 5,648 |
| 500 | R | GC | 2,227 | | 0,001 | | | 0,28 | 5,018 |
| | BP | MS | 2,221 | 2396 | 19 | 2066 | 604 | 2149 | 5,456 |
| | BP | GC | 2,366 | | | | | | 4,691 |
| 550 | R | MS | 1,9 | 3306 | 80 | 2270 | 725 | 2879 | 5,488 |
| 550 | R | GC | 2,045 | | 0,002 | | | 0,292 | 5,342 |
| | BP | MS | 2,084 | 2387 | 17 | 2004 | 623 | 2050 | 5,648 |
| | BP | GC | 2,286 | | | | | 0,004 | 4,921 |
| 600 | R | MS | 1,735 | 3792 | 91 | 2251 | 840 | 2941 | 5,835 |
| 600 | R | GC | 1,87 | | 0,004 | | | 0,348 | 5,305 |
| | BP | MS | 1,999 | 2364 | 16 | 1956 | 623 | 1958 | 5,646 |
| | BP | GC | 2,17 | | | | | | 4,832 |
| 650 | R | MS | 1,488 | 5338 | 112 | 2385 | 1145 | 3118 | 5,921 |
| 650 | R | GC | 4,589 | | 0,006 | | | 0,47 | 5,279 |
| | BP | MS | 1,889 | 2345 | 15 | 1915 | 619 | 1851 | 5,607 |
| | BP | GC | 2,018 | | | | | | 4,933 |
| 700 | R | MS | 1,121 | 7027 | 2768 | 2766 | 1771 | 3289 | 5,827 |
| 700 | R | GC | 1,194 | | | | | 0,625 | 5,299 |

Πίνακας 5. 4

Αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό
 $F_{tot}=25$ ml/min
 $(H_2O/EtOH)(l)=2/1$
 Ag/YSZ/Ag

| Temp °C | EtOH(in) | EtOH(out) | H ₂ O _R | H ₂ O _{BP} | H ₂ _R | H ₂ _{BP} | CO _R | CO _{BP} |
|---------|----------|-----------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|
| 300 | 2,491 | 2,081 | 5,314 | 4,762 | 0,2294 | 0,223 | 0,7394 | 0,6528 |
| 350 | 2,674 | 2,168 | 5,467 | 4,873 | 0,2672 | 0,2222 | 0,726 | 0,6281 |
| 400 | 2,596 | 2,011 | 5,379 | 4,789 | 0,3118 | 0,2416 | 0,7022 | 0,6177 |
| 450 | 2,606 | 1,872 | 5,351 | 4,904 | 0,4475 | 0,2492 | 0,682 | 0,6086 |
| 500 | 2,592 | 1,827 | 5,383 | 4,766 | 0,4832 | 0,2523 | 0,6762 | 0,5991 |
| 550 | 2,533 | 1,732 | 5,294 | 4,794 | 0,6128 | 0,2529 | 0,6835 | 0,5925 |
| 600 | 2,542 | 1,638 | 5,438 | 4,809 | 0,8107 | 0,2542 | 0,7393 | 0,5883 |
| 650 | 2,528 | 1,21 | 5,236 | 4,715 | 1,142 | 0,2543 | 0,8335 | 0,5869 |
| 700 | 2,549 | 0,5567 | 5,597 | 4,786 | 1,815 | 0,258 | 1,182 | 0,5823 |

| Temp °C | CO _{2R} | CO _{2BP} | ACET _R | ACET _{BP} | CH _{4R} | CH _{4BP} |
|---------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| 300 | 0,1875 | 0,0509 | 0,648 | - | 0,1018 | 0,0651 |
| 350 | 0,1936 | 0,0349 | 0,689 | - | 0,1028 | 0,0638 |
| 400 | 0,2164 | 0,0337 | 0,762 | - | 0,1042 | 0,0621 |
| 450 | 0,2925 | 0,0347 | 0,915 | - | 0,1113 | 0,0638 |
| 500 | 0,3147 | 0,0342 | 0,931 | - | 0,1178 | 0,0618 |
| 550 | 0,327 | 0,0345 | 1,003 | - | 0,1352 | 0,0621 |
| 600 | 0,3592 | 0,0346 | 1,094 | - | 0,2187 | 0,0624 |
| 650 | 0,4041 | 0,0342 | 1,258 | - | 0,418 | 0,0608 |
| 700 | 0,4069 | 0,0354 | 1,175 | - | 1,012 | 0,0629 |

Πίνακας 5. 5

Αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό
 $F_{tot}=25$ ml/min
 $(H_2O/EtOH)(l)=4/1$
 Ag/YSZ/Ag

| Temp °C | EtOH(in) | EtOH(out) | H ₂ O _R | H ₂ O _{BP} | H ₂ _R | H ₂ _{BP} | CO _R | CO _{BP} |
|---------|----------|-----------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|
| 300 | 1,569 | 1,59 | 5,314 | 4,762 | 0,2025 | 0,1969 | 0,7811 | 0,7072 |
| 350 | 1,29 | 1,819 | 5,467 | 4,873 | 0,2107 | 0,2049 | 0,7767 | 0,6926 |
| 400 | 1,232 | 1,926 | 5,379 | 4,789 | 0,2141 | 0,2123 | 0,7661 | 0,6936 |
| 450 | 1,218 | 1,942 | 5,351 | 4,904 | 0,219 | 0,2147 | 0,7584 | 0,6852 |
| 500 | 1,261 | 2,001 | 5,383 | 4,766 | 0,2259 | 0,2158 | 0,7524 | 0,6782 |
| 550 | 1,311 | 2,081 | 5,294 | 4,794 | 0,2338 | 0,2182 | 0,7585 | 0,6722 |
| 600 | 1,223 | 2,076 | 5,438 | 4,809 | 0,2402 | 0,2171 | 0,7835 | 0,6682 |
| 650 | 0,8563 | 2,076 | 5,236 | 4,715 | 0,2663 | 0,2194 | 0,8787 | 0,6667 |
| 700 | 0,4749 | 2,054 | 5,597 | 4,786 | 0,3096 | 0,2187 | 1,123 | 0,6619 |

| Temp °C | CO _{2R} | CO _{2BP} | ACET _R | ACET _{BP} | CH _{4R} | CH _{4BP} |
|---------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| 300 | 0,0077 | 0,0031 | 0,341 | - | 0,0731 | 0,0737 |
| 350 | 0,0167 | 0,0018 | | - | 0,0733 | 0,0635 |
| 400 | 0,0181 | 0,0013 | 0,972 | - | 0,0728 | 0,0585 |
| 450 | 0,019 | 0,0011 | 1,033 | - | 0,073 | 0,0558 |
| 500 | 0,0197 | 0,001 | 1,097 | - | 0,0823 | 0,0555 |
| 550 | 0,0203 | 0,001 | 1,674 | - | 0,0972 | 0,0565 |
| 600 | 0,0201 | 0,001 | 1,098 | - | 0,1354 | 0,0555 |
| 650 | 0,0224 | 0,0009 | 1,149 | - | 0,2823 | 0,0554 |
| 700 | 0,0189 | 0,001 | 0,96 | - | 0,6867 | 0,0556 |

5.8 Συμπεράσματα-Προτάσεις

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάστηκε η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό με καταλύτη Ag σε ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα YSZ συνεχούς ανάδευσης (CSTR). Το ηλεκτρόδιο-καταλύτης από Ag, μελετήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών, από 300 μέχρι 700°C και σε διαφορετικούς ογκομετρικούς λόγους αιθανόλης/νερού. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κύρια προϊόντα ήταν H₂, CO, CO₂, CH₄ και CH₃CHO σε όλες τις περιπτώσεις. Βρέθηκε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, η παραγωγή των προϊόντων ήταν αποτέλεσμα ετερογενούς κατάλυσης, ενώ αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες οφειλόταν σε μεικτή διεργασία κατάλυσης (ομογενούς και ετερογενούς). Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται στη βελτιωμένη χημική κινητική των αντιδρώντων στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί σχηματισμού των προϊόντων CH₄ και CO παρουσιάζουν επιπλέον αύξηση από τους 550 έως 700°C όπου και λαμβάνει χώρα η διάσπαση της CH₃CHO. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η βιοαιθανόλη αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για την τροφοδοσία κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου. Ακόμη, μπορεί να προταθεί η απ'ευθείας τροφοδοσία των SOFC, με μείγμα αιθανόλης/νερού, στην άνοδο. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να παρακαμφθούν εξωτερικά συστήματα αναμόρφωσης του καυσίμου, καθιστώντας έτσι το σύστημα πιο απλό, ελαφρύ και αποδοτικό. Τέλος, κρίνεται απαραίτητη η συνέχιση της έρευνας προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων και πιο αποδοτικών ηλεκτροκαταλυτών.

Κεφάλαιο 6ο

Ηλεκτροχημική προώθηση παρουσία καταλύτη Ag

| | |
|--|-----|
| 6.1 Εισαγωγή | 174 |
| 6.2 Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA | 174 |
| 6.3 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα | 177 |
| 6.3 Πίνακες Δεδομένων..... | 186 |

6.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, εξετάζεται η ύπαρξη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης παρουσία καταλύτη Ag. Αρχικά παρουσιάζονται κάποια γενικά στοιχεία που αφορούν το συγκεκριμένο φαινόμενο καθώς και τις κύριες σχέσεις που το διέπουν. Στη συνέχεια, παρατίθεται μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Το κύριο μέρος του κεφαλαίου αποτελούν τα πειραματικά αποτελέσματα και ακολουθούν τα απαραίτητα συμπεράσματα.

6.2 Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο τα τρία κύρια μέρη του καταλύτη είναι η ενεργή φάση, ο φορέας και ο προωθητής. Η προώθηση ετερογενών καταλυτών είναι ένας τομέας που παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η προώθηση στην κατάλυση γίνεται με τρεις κύριους τρόπους:

- Την απευθείας προώθηση.
- Την έμμεση προώθηση.
- Την ηλεκτροχημική προώθηση.

Στην απευθείας προώθηση ο προωθητής έρχεται σε άμεση επαφή και αλληλεπίδραση με την ενεργό φάση, τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές της ιδιότητες. Στη διεθνή βιβλιογραφία αυτός ο τρόπος προώθησης αναφέρεται απλά ως

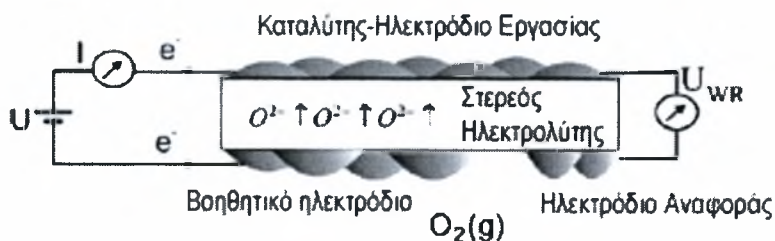
promotion. Στην έμμεση προώθηση η προωθητική ουσία έρχεται σε άμεση επαφή με τον με τον φορέα, δηλαδή ο φορέας υφίσταται εμπλουτισμό ή αλλιώς ντοπάρισμα και η αλληλεπίδραση αυτή μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργή φάση, τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές της ιδιότητες. Η ηλεκτροχημική προώθηση ή φαινόμενο NEMCA (*Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*) αποτελεί τον πιο πρόσφατο τρόπο προώθησης μέσω του οποίου μπορούν να επιτευχθούν *in situ*, δηλαδή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, μεγάλες μεταβολές στις ιδιότητες του καταλύτη και μάλιστα με αντιστρεπτό, άμεσα ελεγχόμενο και σε πολλές περιπτώσεις προβλέψιμο τρόπο.

Η ηλεκτροχημική προώθηση βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως *in situ* δότης προωθητή ή δέκτης δηλητηρίου, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να ενισχύονται ελεγχόμενα η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα.

Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής προώθησης έχει ως ακολούθως. Αν σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη εφαρμοστεί κάποιο ρεύμα ή τάση με κάποιον γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P), μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη και του ηλεκτροδίου αναφοράς προκαλείται μεταφορά ιόντων, στην περίπτωση της YSZ ιόντα O^{2-} , προς την ενεργή καταλυτική επιφάνεια από το φορέα (YSZ). Ο ρυθμός παροχής ιόντων δίνεται από το νόμο του Faraday με :

$$G = \frac{I}{z \cdot F} \quad (6.1)$$

όπου, I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα, z είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday. Τα ιόντα διασκορπίζονται σε όλη την καταλυτική επιφάνεια και αλληλεπιδρούν ηλεκτρονιακά με αυτή έχοντας ως αποτέλεσμα την αλλαγή του έργου εξόδου της.



Σχήμα 6. 1 Ηλεκτρική συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης.

Το έργο εξόδου (*Work Function*), που συμβολίζεται με Φ , είναι μια σημαντική παράμετρος για τους καταλύτες. Ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για την απόσπαση της ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο άπειρο και αποτελεί ένα μέτρο της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του μετάλλου, της παραμέτρου δηλαδή που αντικατοπτρίζει την ευχέρεια της καταλυτικής επιφάνειας να αλληλεπιδρά με μόρια ή άτομα που χημιοροφούνται από αυτή για να αντιδράσουν στη συνέχεια. Οποιαδήποτε μεταβολή αυτού του έργου έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της έντασης των δεσμών χημειρόφησης των ροφημένων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια.

Συνεπακόλουθο αυτών των μεταβολών είναι η αλλαγή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στον ηλεκτροχημικά προωθημένο καταλύτη, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των καταλυτικών ρυθμών με εκθετικό τρόπο που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = a_{EP} \cdot \Delta\left(\frac{V_{WR}}{R \cdot T}\right) \quad (6.2)$$

όπου, r είναι ο ρυθμός που προκύπτει από την προώθηση, r_0 ο ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος, δηλαδή ο ρυθμός που παρουσιάζει ο καταλύτης όταν δεν επηρεάζεται από εξωτερικές ηλεκτρικές επιδράσεις, a_{EP} είναι ένας συντελεστής που παίρνει τιμές από -1 έως 1 , ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα και V_{WR} είναι το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η εξίσωση αυτή έχει παρατηρηθεί πειραματικά και εξηγηθεί θεωρητικά και ονομάζεται εξίσωση NEMCA [58].

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής προώθησης της κατάλυσης (EPOC) ή NEMCA με αγωγούς ιόντων οξυγόνου O^{2-} αναλύεται από θερμοδυναμικής απόψεως [43]. Έχει δειχθεί ότι η θερμοδυναμική υπαγορεύει την ύπαρξη δύο ειδών οξυγόνου στην

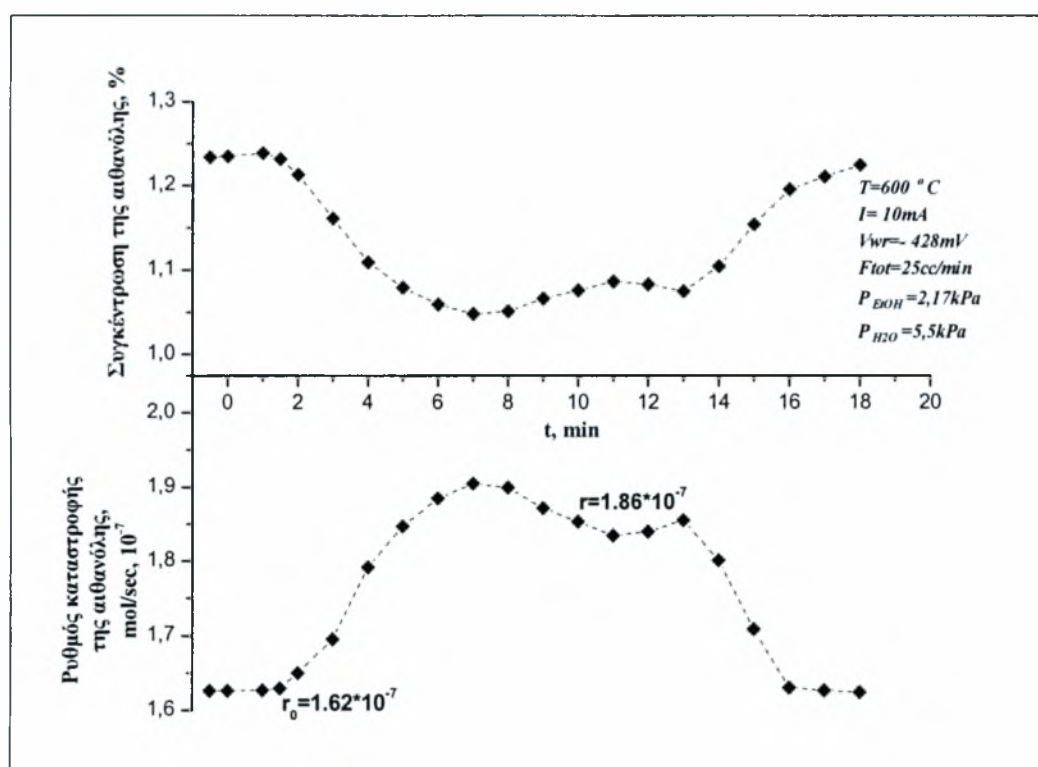
επιφάνεια του καταλύτη-ηλεκτροδίου. Το ένα είδος μπορεί, κάτω από ορισμένες συνθήκες, να εξισορροπηθεί με το στερεό ηλεκτρολύτη και το άλλο έχει ένα χημικό δυναμικό που δεν ξεπερνά αυτό του οξυγόνου στην αέρια φάση. Όπως σημειώνει ο L. Bultel [44] φαινόμενα NEMCA έχουν παρατηρηθεί σε ένα μεγάλο εύρος αντιδράσεων αέριας φάσης με μέταλλα όπως *Pt*, *Pd*, *Rh*, *Au*, *Ag*, *Ni*, ή οξειδία όπως *IrO₂* και *RuO₂*, που έχουν εναποτεθεί σε στερεό ηλεκτρολύτη. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν μπορεί να είναι αγωγοί ιόντων οξυγόνου O^{2-} , όπως η YSZ (*Y₂O₃-stabilised ZrO₂*) ή *CeO₂*, αγωγοί Na^+ όπως $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή *Na₃Zr₂Si₂PO₁₂*, αγωγοί H^+ όπως *Nafion*, αγωγοί F^- όπως *CaF₂* καθώς και μεικτοί ιοντικοί ηλεκτρονιοαγωγοί όπως *TiO₂*. Οι S. Douvartzides και P. Tsiakaras [45] μελέτησαν την οξείδωση της αιθανόλης σε πολυκρυσταλλικά υμένα *Pt* που έχουν εναποτεθεί σε *Y₂O₃-stabilized-ZrO₂* (YSZ) 8% mol σε εύρος θερμοκρασιών από 300–350°C. Βρέθηκε ότι η ηλεκτροχημική παροχή ανιόντων οξυγόνου (O^{2-}) στον καταλύτη *Pt* έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές και στο ρυθμό της κατανάλωσης αιθανόλης, αλλά και στην παραγωγή της ακεταλδεΐδης. Επίσης, μελετήθηκε [46] η ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη περοβσκιτικού τύπου *La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃* κατά τη διάρκεια οξείδωσης της αιθανόλης.

6.3 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Η προετοιμασία των συσκευών ήταν η ίδια με αυτή των καταλυτικών πειραμάτων που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο με μόνη διαφορά ότι για να ξεκινήσει η διεξαγωγή του πειράματος έπρεπε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να φτάσει τους 600°C. Όταν συνέβαινε αυτό και αφού σταθεροποιούνταν το σύστημα, επιβαλλόταν ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, με τη βοήθεια ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P) (AMEL 5000) και παρατηρήθηκε η μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής των αντιδρώντων και των προϊόντων αντίστοιχα. Όταν οι ρυθμοί αυτοί σταθεροποιούνταν τότε το κύκλωμα άνοιγε και οι ρυθμοί κατανάλωσης και παραγωγής επανέρχονταν στις αρχικές τους τιμές. Η επιβολή του ρεύματος διαρκούσε τόσο χρόνο όσο απαιτούσε το σύστημα για να σταθεροποιηθεί, γεγονός το οποίο ελεγχόταν με το φασματογράφο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τυπικά γαλβανοστατικά transients (δυναμική συμπεριφορά) του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης σε ανοδική λειτουργία ($I > 0$ και $V_{WR} > V_{WR}^0$). Τη χρονική στιγμή $t=0$ εφαρμόζεται με τη βοήθεια ενός

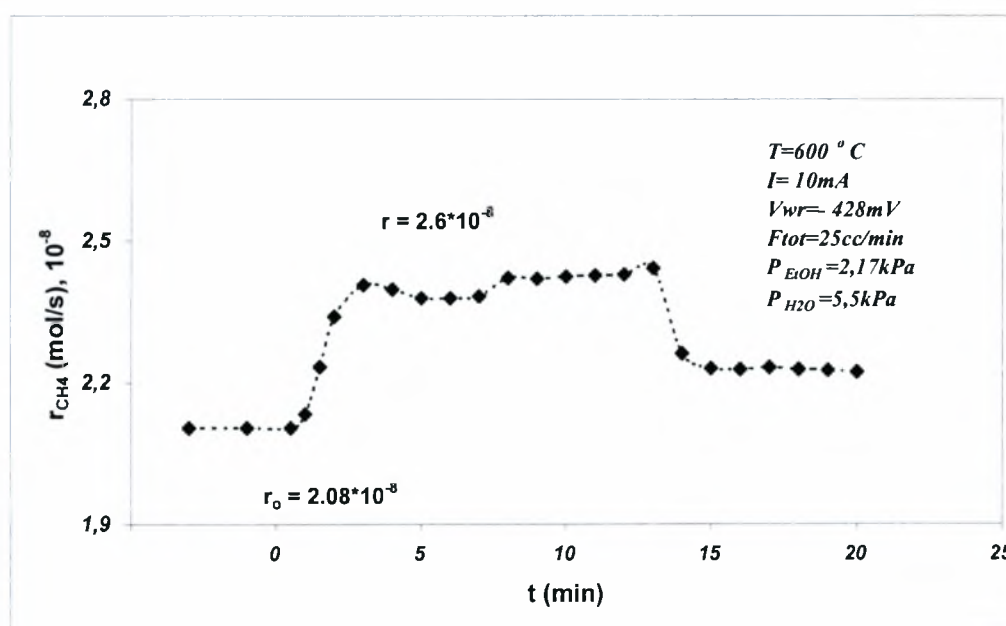
γαλβανοστάτη, ένα σταθερό ρεύμα έντασης $I=10\text{ mA}$. Το ρεύμα αυτό, σύμφωνα με τη σχέση $G_0=I/2F$, αντιστοιχεί σε έναν ρυθμό μεταφοράς ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , στη συγκεκριμένη περίπτωση προς την καταλυτική επιφάνεια ίσον με $G_0=5,1822\cdot 10^{-8}\text{ gr-atO/s}$. Η δυναμική απόκριση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη είναι ακαριαία και φθάνει στην τιμή $V_{WR}=-428\text{ mV}$ ενώ σχεδόν ταυτόχρονα αρχίζει να αυξάνεται ο καταλυτικός ρυθμός της αντίδρασης ο οποίος σε περίπου 3 min φθάνει στην τελική του τιμή. Στη συνέχεια το κύκλωμα ανοίγει ($I=0$) στη χρονική στιγμή $t=12\text{ min}$ και ο καταλυτικός ρυθμός, r , επανέρχεται στην αρχική του τιμή, r_0 , ύστερα από περίπου 3 λεπτά , γεγονός που αποδεικνύει την αντιστρεπτότητα του φαινομένου.



Σχήμα 6. 2 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=10\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{tot}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{EOH}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-428\text{ mV}$.

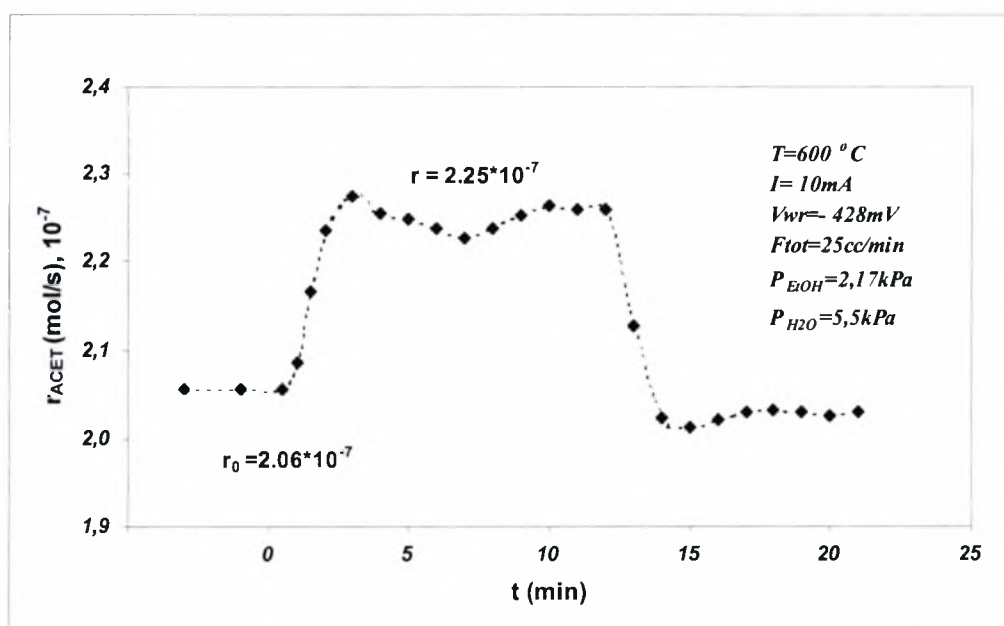
Συγκεκριμένα στο σχήμα 6.2 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού καταστροφής της αιθανόλης με αρχικό ρυθμό καταστροφής $r_0=1,62\cdot 10^{-7}\text{ mol/sec}$ ενώ ύστερα από περίπου 2 min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=10\text{ mA}$ ο ρυθμός καταστροφής αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 6 min σταθεροποιείται και

ισούται με $r = 1,86 \times 10^{-7}$ mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2,5min ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται επίσης η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης η οποία από το 1,24% που ήταν στην αρχή στη συνέχεια, με την επιβολή του ρεύματος, μειώνεται στο 1,15% και όταν το κύκλωμα ανοίγει επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Σε αυτό το σημείο δεν θα πρέπει να προκαλεί σύγχυση το γεγονός ότι ενώ η συγκέντρωση της αιθανόλης μειώνεται, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού καθώς πρόκειται για ρυθμό κατανάλωσης και όχι παραγωγής.



Σχήμα 6. 3 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=10\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{tot}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{H2O}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{EtOH}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{wr}=-428\text{ mV}$.

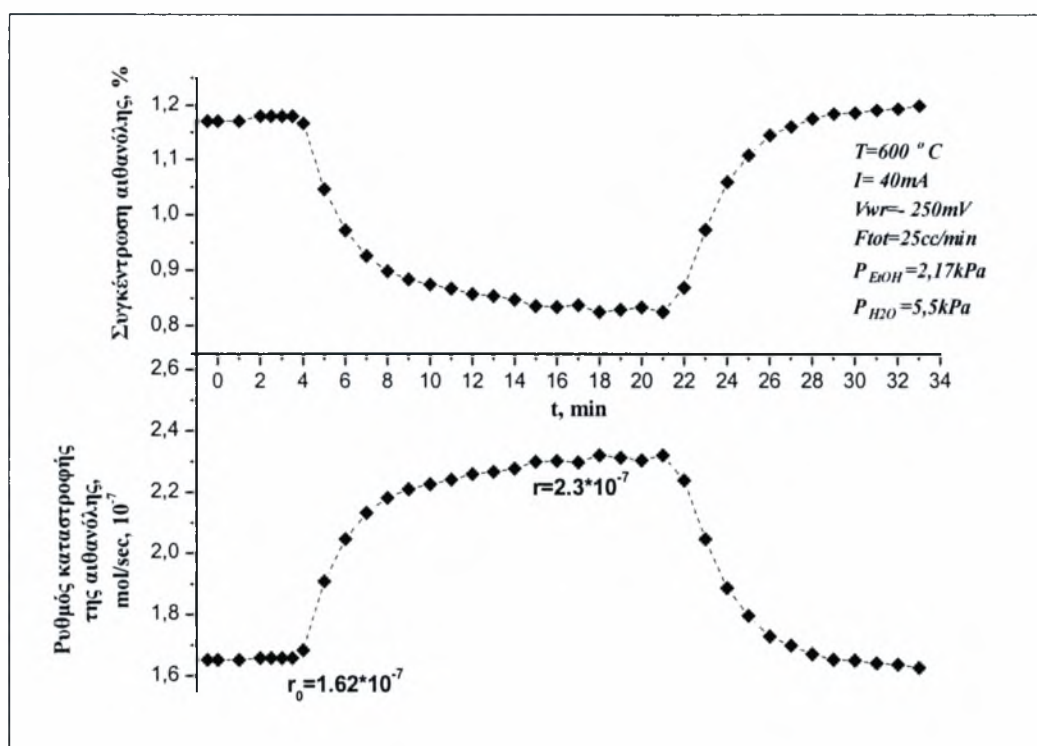
Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου. Ο αρχικός ρυθμός παραγωγής του είναι $r_0=2,08 \times 10^{-8}$ mol/sec ενώ ύστερα από περίπου 1,5min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=10\text{ mA}$ ο ρυθμός παραγωγής του αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 3min σταθεροποιείται και ισούται με $r = 2,6 \times 10^{-8}$ mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2min ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και πάλι και σταθεροποιείται.



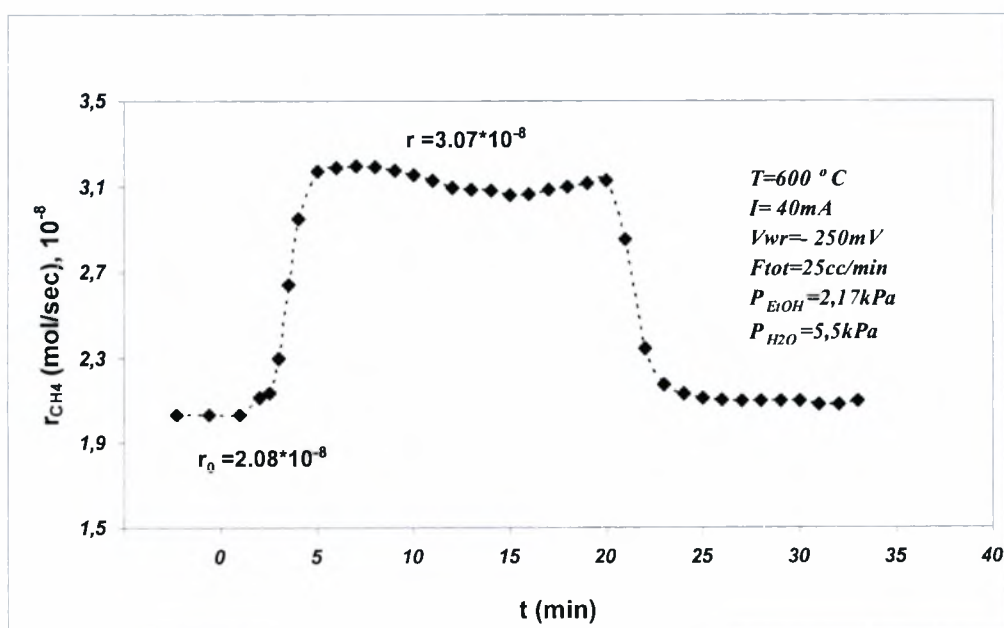
Σχήμα 6. 4 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεϋδης σε θερμοκρασία $T=600^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=10\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-428\text{mV}$.

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεϋδης. Αρχικά ο ρυθμός παραγωγής της είναι $r_0=2,06 \times 10^{-7}\text{ mol/sec}$ ενώ ύστερα από περίπου 1,5min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=10\text{mA}$ ο ρυθμός παραγωγής αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 3min σταθεροποιείται και ισοϋται με $r=2,25 \times 10^{-7}\text{ mol/sec}$. Όταν το κύκλωμα ανοίξει ($I=0$) ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2min φτάνει στα αρχικά του επίπεδα.

Κατά ανάλογο τρόπο τη χρονική στιγμή $t=0$ εφαρμόζεται με τη βοήθεια ενός γαλβανοστάτη, ένα σταθερό ρεύμα έντασης $I=40\text{ mA}$. Το ρεύμα αυτό, σύμφωνα με τη σχέση $G_0=I/2F$, αντιστοιχεί σε έναν ρυθμό μεταφοράς ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , προς την καταλυτική επιφάνεια ίσον με $G_0=2,0729 \times 10^{-7}\text{ g.atO/s.H}$ δυναμική απόκριση του δυναμικού του καταλύτη σε αυτή την περίπτωση φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{mV}$.



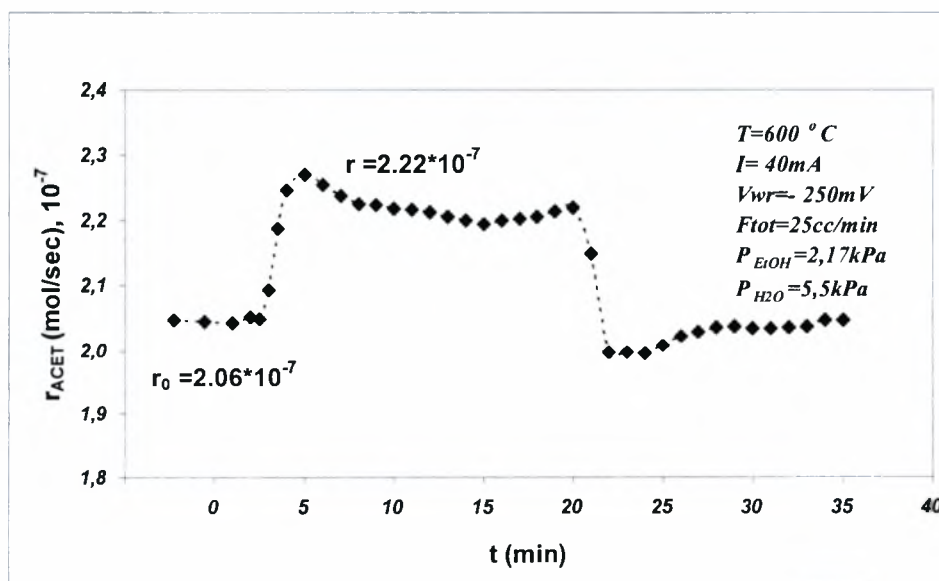
Σχήμα 6. 5 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{tot}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{EOH}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250\text{ mV}$.



Σχήμα 6. 6 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{tot}=25\text{ cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5,5\text{ kPa}$ και $P_{EOH}=2,17\text{ kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250\text{ mV}$.

Στο σχήμα 6.5 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού καταστροφής της αιθανόλης λόγω της επιβολής ρεύματος $I=40\text{mA}$ μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Ο αρχικός ρυθμός καταστροφής $r_0=1,62 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ ενώ ύστερα από περίπου 4min μετά την επιβολή του σταθερού ρεύματος ο ρυθμός καταστροφής αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 14min σταθεροποιείται και ισούται με $r=2,3 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 7min ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται επίσης η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης η οποία από το 1,18% που ήταν στην αρχή στη συνέχεια, με την επιβολή του ρεύματος, μειώνεται στο 0,84% και όταν το κύκλωμα ανοίγει επανέρχεται στην αρχική της τιμή.

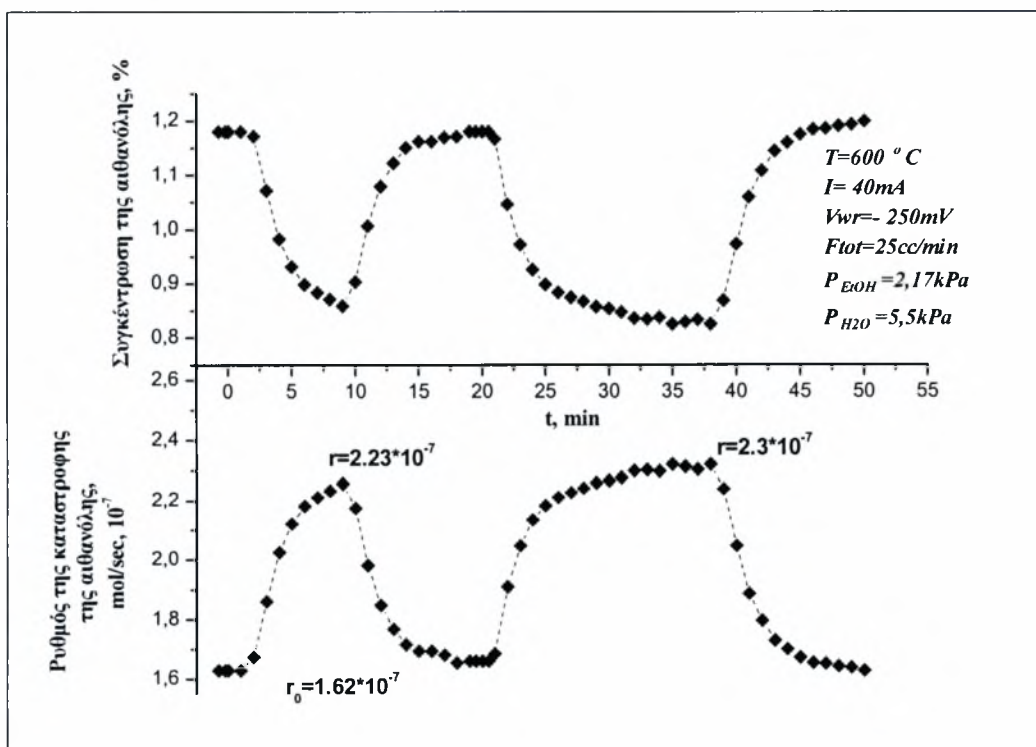
Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου. Ο αρχικός ρυθμός παραγωγής του είναι $r_0=2,08 \times 10^{-8} \text{ mol/sec}$ ενώ ύστερα από περίπου 1,5min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=40\text{mA}$ ο ρυθμός παραγωγής του αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 4min σταθεροποιείται και ισούται με $r=3,07 \times 10^{-8} \text{ mol/sec}$. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 3min ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και σταθεροποιείται στην αρχική του τιμή.



Σχήμα 6. 7 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης σε θερμοκρασία $T=600^\circ\text{C}$ όταν επιβάλλεται ρεύμα $I=40 \text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{mV}$.

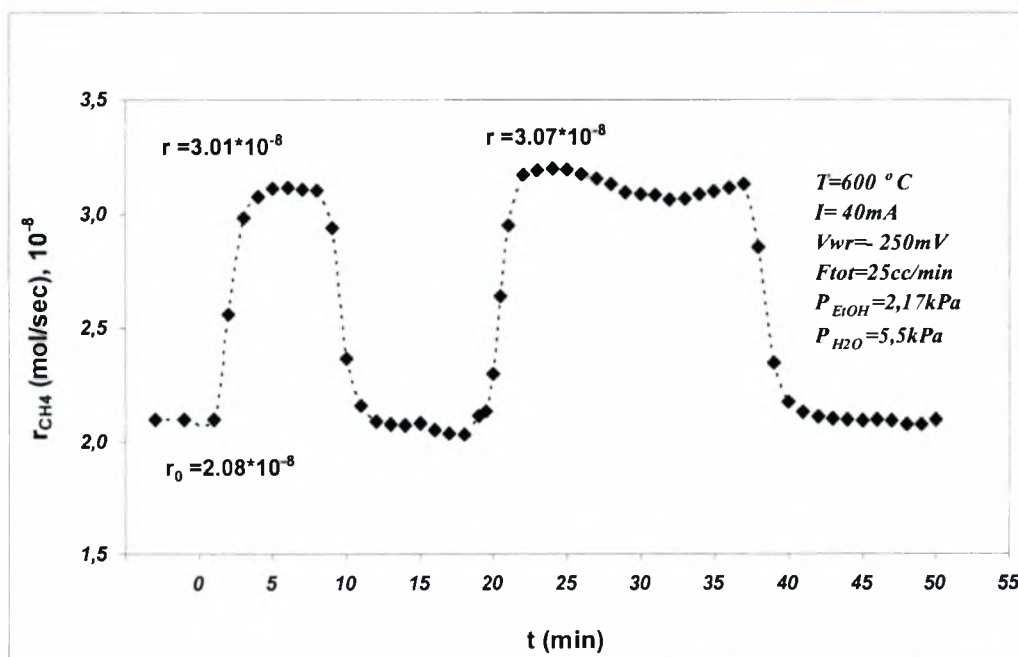
Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεϋδης. Αρχικά ο ρυθμός παραγωγής της είναι $r_0=2,06 \times 10^{-7}$ mol/sec ενώ ύστερα από περίπου 3,5min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=40\text{mA}$ ο ρυθμός παραγωγής αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 6min σταθεροποιείται και ισούται με $r=2,22 \times 10^{-7}$ mol/sec. Όταν το κύκλωμα ανοίγει ($I=0$) ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2min φτάνει στα αρχικά του επίπεδα.

Στα σχήματα 6.8 έως 6.10 παρουσιάζεται όπως και πιο πάνω η δυναμική συμπεριφορά των βασικών προϊόντων της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό στη διαδοχική επιβολή ρεύματος έντασης $I=40\text{mA}$. Το ρεύμα επιβάλλεται για χρόνο $t=0\text{min}$ έως $t=9\text{min}$ και για $t=20\text{min}$ έως $t=38\text{min}$. Οι τιμές του ρυθμού κατάλυσης r και r_0 είναι οι ίδιες με προηγουμένως. Σε αυτά τα σχήματα φαίνεται καθαρά η αντιστρεπτότητα του φαινομένου καθώς οι τιμές του ρυθμού κατάλυσης φτάνουν μέχρι ένα σημείο κατά τη διάρκεια της επιβολής του ρεύματος και στη συνέχεια, όταν το κύκλωμα ανοίγει οι τιμές αυτές επανέρχονται.



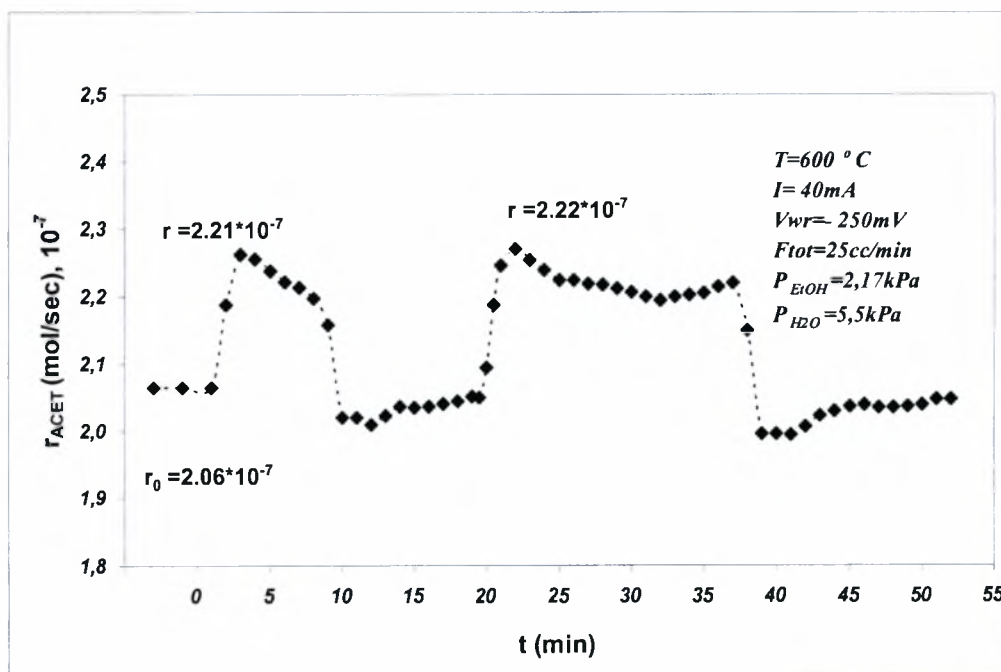
Σχήμα 6. 8 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται διαδοχικά ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{mV}$.

Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού καταστροφής της αιθανόλης λόγω της διαδοχικής επιβολής ρεύματος $I=40\text{mA}$ μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Ο αρχικός ρυθμός καταστροφής $r_0=1,62 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ ενώ ύστερα από περίπου 2min μετά την επιβολή του σταθερού ρεύματος ο ρυθμός καταστροφής αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 8min σταθεροποιείται και ισούται με $r=2,23 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 7min ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Στη συνέχεια δίνεται χρόνος στο σύστημα για να ισορροπήσει (5 min) και όταν επιβάλλεται και πάλι ρεύμα $I=40 \text{ mA}$ παρατηρείται ξανά η ίδια συμπεριφορά με τον ρυθμό καταστροφής να φτάνει τώρα την τιμή $r=2,23 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ και ύστερα από την παύση της επιβολής ρεύματος επανέρχεται στην αρχική του τιμή $r_0=1,62 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται επίσης η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης η οποία από το 1,19% που ήταν στην αρχή, στη συνέχεια, με την πρώτη επιβολή ρεύματος, μειώνεται στο 0,85% και όταν το κύκλωμα ανοίγει επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Τη δεύτερη φορά που επιβάλλεται ρεύμα η τιμή της συγκέντρωσης της αιθανόλης πέφτει στο 0,84% και όταν το κύκλωμα ανοίγει ακολουθεί η επαναφορά της στην αρχική τιμή.



Σχήμα 6. 9 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται διαδοχικά ρεύμα $I=40 \text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{mV}$.

Στο σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου. Ο αρχικός ρυθμός παραγωγής του είναι $r_0=2,08 \times 10^{-8}$ mol/sec ενώ ύστερα από περίπου 2,5min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=40\text{mA}$ ο ρυθμός παραγωγής του αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 4min σταθεροποιείται και ισούται με $r=3,01 \times 10^{-8}$ mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 3min ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και σταθεροποιείται στην αρχική του τιμή. Στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται για 5 min να ισορροπήσει και επιβάλλεται και πάλι ρεύμα $I=40\text{mA}$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εκ νέου αύξηση του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου, ο οποίος ύστερα από 3 min σταθεροποιείται στην τιμή $r=3,07 \times 10^{-8}$ mol/sec. Όταν το κύκλωμα ανοίξει για δεύτερη φορά και αφού περάσουν 4 min ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου επανέρχεται στην αρχική του τιμή $r_0=2,08 \times 10^{-8}$ mol/sec.



Σχήμα 6. 10 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης σε θερμοκρασία $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ όταν επιβάλλεται διαδοχικά ρεύμα $I=40\text{ mA}$ και για συνολική ροή $F_{\text{tot}}=25\text{cc/min}$. Οι μερικές πιέσεις του νερού και της αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5\text{kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2,17\text{kPa}$ αντίστοιχα ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250\text{mV}$.

Στο σχήμα 6.10 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης. Αρχικά ο ρυθμός παραγωγής της είναι $r_0=2,06 \times 10^{-7}$ mol/sec ενώ ύστερα από περίπου 2min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος έντασης $I=40\text{mA}$ ο ρυθμός παραγωγής αρχίζει να αυξάνεται και στα 5min σταθεροποιείται και ισούται με $r=2,21 \times 10^{-7}$ mol/sec. Όταν το κύκλωμα ανοίξει ($I=0$) ο καταλυτικός ρυθμός

μειώνεται και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2min φτάνει στα αρχικά του επίπεδα. Στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται για 10 min να ισορροπήσει και επιβάλλεται και πάλι ρεύμα $I=40\text{mA}$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εκ νέου αύξηση του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης, ο οποίος ύστερα από 2 min σταθεροποιείται στην τιμή $r = 2,22 \times 10^{-8} \text{ mol/sec}$. Όταν το κύκλωμα ανοίξει για δεύτερη φορά και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα 10 min ο ρυθμός παραγωγής της ακεταλδεΐδης επανέρχεται στην αρχική του τιμή.

6.3 Πίνακες Δεδομένων

Πίνακας 6. 1

Δυναμική συμπεριφορά

$T=600^\circ \text{C}$

$I=10\text{mA}$

$V_{wr} = -428\text{mV}$

$F_{tot} = 25 \text{ ml/min}$

$P_{\text{EtOH}} = 2,17 \text{ kPa}$

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,5 \text{ kPa}$

| | Χρονος (min) | Συγκέντρωση EtOH | Συγκέντρωση CH ₄ | Συγκέντρωση ACET |
|-----------------|--------------|------------------|-----------------------------|------------------|
| | 0,5 | 1,235 | 0,1131 | 1,105106383 |
| | 1 | 1,239 | 0,1147 | 1,121985816 |
| | 1,5 | 1,232 | 0,1201 | 1,164929078 |
| | 2 | 1,213 | 0,1258 | 1,202163121 |
| | 3 | 1,161 | 0,1294 | 1,22251773 |
| | 4 | 1,109 | 0,1289 | 1,212092199 |
| | 5 | 1,079 | 0,1279 | 1,208368794 |
| | 6 | 1,059 | 0,1279 | 1,202659574 |
| | 7 | 1,048 | 0,1281 | 1,197695035 |
| | 8 | 1,051 | 0,1302 | 1,203156028 |
| | 9 | 1,066 | 0,132 | 1,210602837 |
| | 10 | 1,076 | 0,136 | 1,217304965 |
| | 11 | 1,086 | 0,1389 | 1,214574468 |
| Ανοιχτό κύκλωμα | 12 | 1,083 | 0,1406 | 1,214574468 |
| | 13 | 1,075 | 0,1313 | 1,143333333 |
| | 14 | 1,104 | 0,1216 | 1,08822695 |
| | 15 | 1,154 | 0,1199 | 1,082269504 |
| | 16 | 1,196 | 0,1198 | 1,086737589 |
| | 17 | 1,211 | 0,12 | 1,091453901 |
| | 18 | 1,225 | 0,1198 | 1,091950355 |
| | 19 | 1,228 | 0,1197 | 1,090957447 |
| | 20 | 1,221 | 0,1195 | 1,089468085 |
| | 21 | 1,225 | 0,1165 | 1,090957447 |

Πίνακας 6. 2

Δυναμική συμπεριφορά

 $T=600^{\circ}\text{C}$ $I=40\text{mA}$ $V_{\text{wr}} = -250\text{mV}$ $F_{\text{tot}} = 25\text{ ml/min}$ $P_{\text{ΕΙΟΗ}} = 2,17\text{ kPa}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,5\text{ kPa}$

| | Χρονος (min) | Συγκέντρωση EtOH | Συγκέντρωση CH ₄ | Συγκέντρωση ACET |
|-----------------|--------------|------------------|-----------------------------|------------------|
| Ανοικτό κύκλωμα | 1 | 1,18 | 0,1126 | 1,1100 |
| | 2 | 1,172 | 0,1377 | 1,1761 |
| | 3 | 1,072 | 0,1605 | 1,2163 |
| | 4 | 0,9826 | 0,1654 | 1,2131 |
| | 5 | 0,9317 | 0,1674 | 1,2029 |
| | 6 | 0,8989 | 0,1675 | 1,1942 |
| | 7 | 0,8834 | 0,167 | 1,1900 |
| | 8 | 0,871 | 0,1668 | 1,1816 |
| | 9 | 0,8587 | 0,158 | 1,1600 |
| | 10 | 0,9033 | 0,1271 | 1,0857 |
| | 11 | 1,007 | 0,116 | 1,0857 |
| | 12 | 1,079 | 0,1123 | 1,0800 |
| | 13 | 1,122 | 0,1115 | 1,0875 |
| | 14 | 1,15 | 0,1114 | 1,0947 |
| | 15 | 1,162 | 0,1118 | 1,0937 |
| | 16 | 1,162 | 0,1104 | 1,0949 |
| | 17 | 1,169 | 0,1095 | 1,0969 |
| | 18 | 1,171 | 0,1092 | 1,0987 |
| Κλειστό κύκλωμα | 19 | 1,18 | 0,1136 | 1,1029 |
| | 19,5 | 1,18 | 0,1147 | 1,1016 |
| | 20 | 1,18 | 0,1235 | 1,1257 |
| | 20,5 | 1,18 | 0,142 | 1,1763 |
| | 21 | 1,167 | 0,1587 | 1,2079 |
| | 22 | 1,046 | 0,1706 | 1,2205 |
| | 23 | 0,9717 | 0,1715 | 1,2121 |
| | 24 | 0,9258 | 0,172 | 1,2037 |
| | 25 | 0,8987 | 0,1718 | 1,1962 |
| | 26 | 0,8839 | 0,1707 | 1,1960 |
| | 27 | 0,875 | 0,1696 | 1,1930 |
| | 28 | 0,8674 | 0,1683 | 1,1922 |
| | 29 | 0,8575 | 0,1665 | 1,1895 |
| | 30 | 0,8538 | 0,1661 | 1,1863 |
| | 31 | 0,8476 | 0,1658 | 1,1828 |
| | 32 | 0,836 | 0,1647 | 1,1801 |
| | 33 | 0,8341 | 0,1649 | 1,1830 |
| | 34 | 0,8371 | 0,1661 | 1,1843 |
| Ανοικτό κύκλωμα | 35 | 0,8251 | 0,1667 | 1,1858 |
| | 36 | 0,8289 | 0,1676 | 1,1905 |
| | 37 | 0,8332 | 0,1684 | 1,1937 |
| | 38 | 0,8251 | 0,1535 | 1,1557 |
| | 39 | 0,8687 | 0,1261 | 1,0728 |
| | 40 | 0,973 | 0,1167 | 1,0728 |
| | 41 | 1,059 | 0,1144 | 1,0721 |
| | 42 | 1,108 | 0,1133 | 1,0788 |
| | 43 | 1,144 | 0,1129 | 1,0872 |
| | 44 | 1,16 | 0,1126 | 1,0907 |
| | 45 | 1,175 | 0,1125 | 1,0949 |
| | 46 | 1,184 | 0,1127 | 1,0957 |
| | 47 | 1,186 | 0,1125 | 1,0939 |
| | 48 | 1,191 | 0,1116 | 1,0939 |
| | 49 | 1,193 | 0,1117 | 1,0944 |
| | 50 | 1,199 | 0,1127 | 1,0957 |
| | 51 | 1,209 | 0,1146 | 1,1004 |
| | 52 | 1,216 | 0,1171 | 1,1004 |

6.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάστηκε η ύπαρξη και η επίδραση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, παρουσία καταλύτη Ag. Τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η πόλωση της διεπιφάνειας Ag/YSZ είναι σε θέση να μεταβάλλει δραματικά και αντιστρεπτά το ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης προς την παραγωγή των κύριων προϊόντων (ακεταλδεΰδη και μεθάνιο). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί όσο μεγαλύτερη ήταν η τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου εργασίας, τόσο πιο έντονη ήταν η επίδραση του φαινομένου ηλεκτροχημικής προώθησης.

Αναφορές-References

- [1] S.M. Haile, "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia* 51 (2003) 5981–6000.
- [2] W. Vielstich, A. Lamm, H. U. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications", Wiley Interscience (2003).
- [3] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, (2000).
- [4] Mikko Mikkola, "Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks, Master's thesis for the degree of Master of Science in Technology" Espoo, Helsinki University of Technology 10.12.2001.
- [5] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *Journal of Power Sources* 140 (2005) 280–296.
- [6] S.C. Singhal, K. Kendall, "High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier, (2004).
- [7] S.P.S. Badwal, K. Foger, "Materials for solid oxide fuel cells", *Mater. Forum* 21 (1997) 187–224.
- [8] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, "Materials and technologies for SOFC-components", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1805–1811.
- [9] J.M. Ralph, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, "Improving Gd-doped ceria electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 575 (2001) 309.

- [10] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, "Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation", *Solid State Ion.* 136–137 (2000) 91–99.
- [11] M. Hirano, O. Takayuki, K. Ukai, Y. Mizutani, "Effect of Bi_2O_3 additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on stability of crystal phase and electrolyte properties", *Solid State Ion.* 158 (2003) 215–223.
- [12] G.B. Balazs, R.S. Glass, "AC impedance studies of rare earth oxide doped ceria", *Solid State Ion.* 76 (1995) 155–162.
- [13] R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura, "Solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte and LaSrCoO_3 cathode and Ni-samarium-doped ceria cermet anode", *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2006–2010.
- [14] J.W. Yan, Z.G. Lu, Y. Jiang, Y.L. Dong, C.Y. Yu, W.Z. Li, "Fabrication and testing of a doped lanthanum gallate electrolyte thin-film solid oxide fuel cell", *J. Electrochem. Soc.* 149 (9) (2002) A1132–A1135.
- [15] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi, Y. Takita, "Transition metal doped LaGaO_3 perovskite fast oxide ion conductor and intermediate temperature solid oxide fuel cell", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 575 (2000) 283.
- [16] X. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric, T. Fukui, "Interactions of a $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte with Fe_2O_3 , CO_2 and NiO anode materials", *Solid State Ion.* 139 (2001) 145–152.
- [17] R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, G. Meng, "Intermediate temperature SOFCs with thin $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ films prepared by screen printing", *Solid State Ion.* 152–153 (2002) 561–565.

- [18] R. Craciun, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, "A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4019–4022.
- [19] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, "Advanced anodes for high temperature fuel cells", *Nature* 3 (2004) 17–27.
- [20] O.A. Marina, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, "Ceria-based anodes on a YSZ electrolyte: preparation and electrochemical performance", *SOFC V* 540 (1997).
- [21] O.A. Marina, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, "Ceria-based anodes on a YSZ electrolyte: preparation and electrochemical performance", *SOFC V* 540 (1997).
- [22] J. Sfeir, "LaCrO₃-based anodes: stability considerations", *J. Power Sources* 118 (2003) 276–285.
- [23] M. Mori, T. Yamamoto, M. Mori, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, "Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ion.* 160 (2003) 1–14.
- [24] S. Yoon, J. Han, S. Nam, T. Lim, I. Oh, S. Hong, Y. Yoo, H. Lim, "Performance of anode supported solid oxide fuel cell with La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ cathode modified by sol-gel coating technique", *J. Power Sources* 106 (2002) 160–166.
- [25] G. Kostogloudis, C. Ftikos, A. Ahmad-Khanlou, A. Naoumidis, D. Stoeber, "Chemical compatibility of alternative perovskite oxide SOFC cathodes with doped lanthanum gallate solid electrolyte", *Solid State Ion.* 134 (2000) 127–138.

- [26] Z. Yang, J. Stevenson, P. Singh, Solid oxide fuel cells, *Adv. Mater.Process.* 161 (6) (2003) 34–37.
- [27] J. Stevenson, “SOFC Seals: Materials Status”, SECA Core Technology Program-SOFC Seal Meeting, July 2003.
- [28] M. Krumpelt, “ANL Experience and Suggestions for SOFC Seals”, SECA Core Technology Program-SOFC Seal Meeting, July 2003.
- [29] S.L. Douvartzides et al., “Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits”, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 375 – 379.
- [30] National Renewable laboratory, “Biofuels for the global environment”, Report, November 1997, Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving, *Catal. Today* 77 (2002) 51–64.
- [31] S. Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, “Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach”, *Journal of Power Sources*, Volume 62, Issue 1, 62 (2001) 67–127.
- [32] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, “A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 25, Issue 1, January 2000, Pages 31-.
- [33] T. Ioannides, "Thermodynamic Analysis of Ethanol Processors for Fuel Cell Applications", *J. Power Sources*, 92 17-25 (2001)
- [34] Tsiakaras, T., Demin, A., “Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell system fueled by ethanol”, *Chem. Eng. Sci.* 102, 210–217 (2001).

- [35] S. Assabumrungrat et al., “Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol”, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 6015 – 6020.
- [36] N. Nakagawa et al., *Journal of Power Sources* 92 (2001) 88-94.
- [37] R.M. Navarro et al., “Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La”, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 229–241.
- [38] M. Benito et al., “Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production”, *Journal of Power Sources* (2005).
- [39] T. Nishiguchi et al., “Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone”, *Applied Catalysis A: General* 279 (2005) 273–277.
- [40] F. Frusteri et al., “Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC”, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 139–144.
- [41] D.K. Liguras et al., “Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 345–354.
- [42] A.N. Fatsikostas et al., “Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol”, *Catalysis Today* 75 (2002) 145–155.
- [43] C.G. Vayenas, “Thermodynamic analysis of the electrochemical promotion of catalysis”, *Solid State Ionics* 168 (2004) 321–326.
- [44] L. Bultel et al., “Electrochemical and catalytic properties of porous Pt–YSZ composites”, *Solid State Ionics* 176 (2005) 793–801.

- [45] S. L. Douvartzides and P. E. Tsiakaras, "Electrochemically Promoted Catalysis: The Case of Ethanol Oxidation over Pt", *Journal of Catalysis* 211, 521–529 (2002).
- [46] S. Douvartzides, P. Tsiakaras, "Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type catalyst", *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 849–855.
- [47] Fuel Cell Report to Congress (ESECS EE-1973) February 2003.
- [48] Ιωάννης Κ. Καλδέλλης, Κοσμάς Α. Καββαδίας, "Εργαστηριακές Εφαρμογές Ήπιων Μορφών Ενέργειας", Εκδόσεις ΑΘ.ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ, σελ. 313-316.
- [49] Savvas L. Douvartzides, "Ethanol Utilization for Generation of Electricity in Solid Oxide Fuel Cells", PhD Thesis (2004), University of Thessaly, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Volos.
- [50] Παναγιώτης Τσιακάρας, "Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με τη χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών & σχεδιασμός και Παρασκευή καταλυτών με μη ομοιόμορφη κατανομή του ενεργού τους συστατικού: η μεγιστοποίηση του παράγοντα αποτελεσματικότητας της αντίδρασης καύσης του αιθυλενίου", Διδακτορική διατριβή, 1993, Πάτρα.
- [51] J.W. Fergus, "Metallic interconnects for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering A* (2005).
- [52] S.C. Singhal, "Science and technology of Solid-Oxide Fuel cells", *MRS Bulletin*, March 2000, p.17.
- [53] S. J. Skinner and J. A. Kilner, "Oxygen ion conductors", *Materials Today*, March (2003), p. 30–37.

- [54] Α. Ν. Φατσικώστας, Α. Γκουντάνη, Δ.Κ. Λυγούρας και Ξ.Ε. Βερούκιος, “Παραγωγή υδρογόνου για κυψελίδες καυσίμου από βιομάζα μέσω βιο-αιθανόλης”, 1^ο Εθνικό Συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου, 2004.
- [55] Archie W. Culp, Jr., “Principles of Energy Conversion, Second edition”, McGraw-Hill.
- [56] Μ.Φυτίκας, Ν.Ανδριτσος, «Γεωθερμία», Εκδόσεις Τζιόλα.
- [57] Marek Walisiewicz, “Εναλλακτικές μορφές ενέργειας”, ένθετο της εφημερίδας “Η ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ”.
- [58] Παναγιώτης Τσιακάρας, Σημειώσεις στο μάθημα “Προηγμένα συστήματα μετατροπής ενέργειας”, Βόλος 2000.
- [59] Li WZ, Song SQ, Zhou WJ, et al., “Direct methanol fuel cells: The influence of methanol on the reduction of oxygen over Pt/C catalysts with different particle sizes” IONICS 11 (1-2): 112-119 (2005).
- [60] Song S, Xin Q, Sun G, et al., “PT-based catalysts for direct ethanol fuel cells. ABSTR PAP AM CHEM S 228: 093-FUEL Part 1 (2004).
- [61] Zhou WJ, Song SQ, Li WZ, et al., “Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance”, J POWER SOURCES 140 (1): 50-58 (2005).
- [62] Zhou WJ, Song SQ, Li WZ, et al., “Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells”, SOLID STATE IONICS 175 (1-4): 797-803 Sp. Iss. SI (2004).
- [63] Zhou WJ, Li WZ, Song SQ, et al., “Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells”, J POWER SOURCES 131 (1-2): 217-223 (2004).

- [64] Douvarzides S, Coutelieris F, Tsiakaras P., "Exergy analysis of a solid oxide fuel cell power plant fed by either ethanol or methane", J POWER SOURCES 131 (1-2): 224-230 (2004).
- [65] Demin A, Tsiakaras P, Gorbova E, et al., "A SOFC based on a co-ionic electrolyte" J POWER SOURCES 131 (1-2): 231-236 (2004).
- [66] Zhou WJ, Zhou B, Li WZ, et al., "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts", J POWER SOURCES 126 (1-2): 16-22 (2004).
- [67] F.A. Coutelieris, S.L. Douvartzides and P.E. Tsiakaras, "Heat transfer phenomena in a solid oxide fuel cell: An analytical approach", Chemical Engineering Science, Volume 60, Issue 16, Pages 4423-4430, (2005).
- [68] R. Cai, J. H. Tong, B.F. Ji, W.S. Yang, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Bi₄Cu_{0.2}V_{1.8}O_{11-δ} Based Membrane Electrochemical Reactors for Propane Oxidation at Moderate Temperatures", Ionics 11, (2005).
- [69] Coutelieris FA, Douvartzides SL, Song SQ, and Tsiakaras PE, "Heat Transfer Within Solid Oxide Fuel Cell: The Case Of Plug Flow", 4th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics Cairo, Egypt, (2005)
- [70] Douvartzides SL, Song SQ, Coutelieris FA., and Tsiakaras PE, "Parameteric Analysis And Design Guidelines Of A Solid Oxide Fuel Cell Based Power Plant Fed By Methane: An Exergy Analysis", 4th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and ThermodynamicsCairo, Egypt, 2005

- [71] A. Petcu, K. Poulianitis, D. Sarantarides, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Energy And Energy Conversion Systems For The 21st Century: Consideration For A Cleaner Future", Proceedings of the First International Conference on Environmental Research and Assessment Bucharest, Romania, (2003)
- [72] D. Sarantarides, F.A. Coutelieris, S. Douvartzides, W. Zhou, A.K. Demin and P. Tsiakaras, "Modeling of the mass transport along the anode of a direct ethanol fuel cell", presented in 14th International Conference on Solid State Ionics, Monterey, California, USA (2003).
- [73] S. Douvartzides, F.A. Coutelieris, W. Zhou, Q. Xin and P. Tsiakaras, "Exergetic Potential of Fuels: the case of a SOFC-based power plant ", presented in 1st Exergy, Energy and Environment Symposium, Smyrne (Izmir), Turkey (2003)
- [74] F.A. Coutelieris, A.K. Demin, S.L. Douvartzides and P.E. Tsiakaras, "Forced convectional heat transfer in SOFCs: An analytical treatment", presented in 9th Euroconference on IONICS, Rhodes, Greece, (2002)
- [75] S. Douvartzides, D. Sarantarides, F.A. Coutelieris, Xin Qin and P. Tsiakaras, "Energy and exergy analysis of a Solid Oxide Fuel Cell plant fueled by ethanol and methane", presented in 9th Euroconference on IONICS, Rhodes, Greece, (2002)
- [76] F.A. Coutelieris, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Ethanol fed Solid Oxide Fuel Cell for Electricity Production", ANG1/P087, ASME International, Greek Section, 1st National Conference on Recent Advantages in Mechanical Engineering, Patras, Greece, (2001)



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074516

